Anlagerungsverbindungen einseitig positivierter ungesättigter Systeme.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

genehmigt von der Hohen philosophischen Fakultät

der

Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität zu Bonn.

Von

MAX HEILMANN

aus Lillers (Frankreich).

Bonn 1936.

1 9 3 7

Druck: J. Borowsky, Köln, Aachenerstraße 26. Fernruf 51990.

Referent : Prof. Dr.R.Wizinger

Korreferent: Prof. Dr.Dr.ing.E.h.P.Pfeiffer.

R.UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

M e i n e n l i e b e n E l t e r n !

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. R. Wizinger, auf dessen Veranlassung die Dissertation ausgeführt wurde und unter dessen liebenswürdiger Leitung sie stand, für die rege Förderung der Arbeit und meiner wissenschaftlichen Ausbildung meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Theoretischer Teil.

Einfach gebaute aliphatische Äthylene addieren bekanntlich Halogenwasserstoff unter Bildung nichtionoider Verbindungen von Estercharakter z.B.

$$H_2C = CH_2 \longrightarrow BrCH_2 - CH_3 .$$

Diese Verbindungen sind recht beständig; erst beim Behandeln mit alkoholischem Kali und anderen stark wirksamen säureabspaltenden Mitteln findet Rückbildung des Äthylens statt. Wird jedoch in einem Äthylen das α-C-Atom positiviert, so ändert sich das Verhalten gegen Halogenwasserstoff und Säuren in interessanter Weise. Die Positivierung kann hervorgerufen werden durch amphotere Auxochrome, d.h. durch Aryle oder Vinylengruppen, durch positivierende Auxochrome, d.h. Alkylgruppen, CH_3O-, HO-, H_2N-, R_2N-, u.ä.oder auch durch Kombinationen von amphoteren Auxochromen mit positivierenden Auxochromen, d.h. durch zusammengesetzte Gruppen wie $CH_3O-C_6H_4$-, $(CH_3)_2N-C_6H_4$-, u.a.m. [1]. Derartige einseitig positivierte Äthylene bilden mit Halogenwasserstoffen oder mit Säuren salzartige Additionsprodukte im Sinne folgenden Formelbildes:

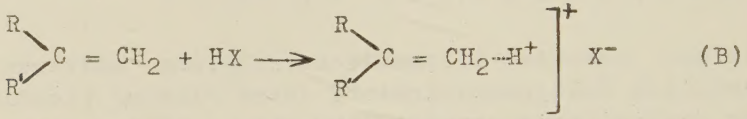
$$\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>\!C{=}CH_2 + HX \longrightarrow \left[\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>\!C\text{-}CH_2\right]^{+} X^{-} \qquad (A)$$

Es entstehen also Methylcarbeniumsalze. Das Proton der Säure wird nichtionoid vom β-C-Atom gebunden, während das Säureanion im Gegensatz zum gewöhnlichen Äthylen vom α-C-Atom nicht angelagert wird, sondern als solches erhalten bleibt.

---

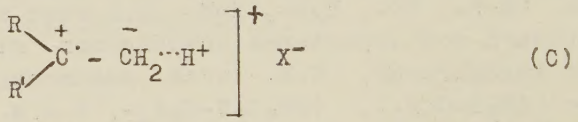
1) R. Wizinger. Z. ang.1926, 564. Ders. Habilitationsschrift Bonn 1927. Ders. Organische Farbstoffe,Bonn 1933.

Es ist zunächst in Erwägung zu ziehen, ob nicht diesen Additionsprodukten folgende Konstitution zuzuschreiben wäre:



(B)

Diese Schreibweise bringt die Bildungsweise anschaulich zum Ausdruck; das Anion wird dem Proton zugeordnet. Sind R und R'Arylreste und besonders Kombinationen von Arylen mit positivierenden Auxochromen, so sind die Säureadditionsprodukte etwa ebenso tieffarbig wie die entsprechenden Triphenylmethanderivate. Sie müssen also einen gleichartigen Chromophor enthalten wie die Triphenylmethanfarbstoffe, d.h. ein koordinativ ungesättigtes, positiv ionoides C-Atom.[1] Es ist also durch die Anlagerung des Protons am β-C-Atom das α-C-Atom positiv ionoid induziert worden. Die Formel (B) ist also abzuändern in:



(C)

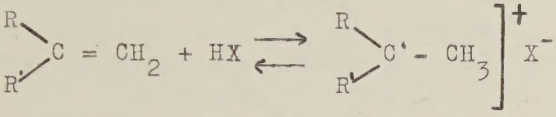
Die Methylcarbeniumsalzformel A ist aber lediglich eine vereinfachte Schreibweise dieser Formel C.

Durch die Methylcarbeniumsalzformel soll also - darauf sei besonders hingewiesen - nicht zum Ausdruck gebracht werden, daß das Kation nur am α-C-Atom eine positive Ladung trägt, sondern daß das α-C-Atom positiv induziert und koordinativ ungesättigt ist, wodurch das optische und chemische Verhalten einer solchen Verbindung ausschlaggebend beeinflußt wird.

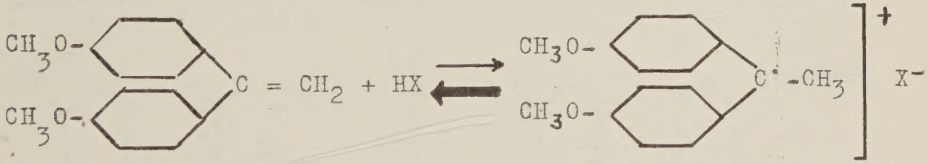
Die Methylcarbeniumsalze bilden sich um so leichter, je stärker positiviert die Äthylene sind und je stärker die angewandte Säure ist. Umgekehrt werden die Methylcarbeniumsalze durch Wasser oder Alkohol usw. umso leichter zersetzt, je schwächer positiviert das entsprechende Äthylen und je schwächer die entsprechende Säure ist. Man kann diese Beziehungen - wenig-

1) W. Dilthey, J.pr. 2 1o9, 273 ff (1925)

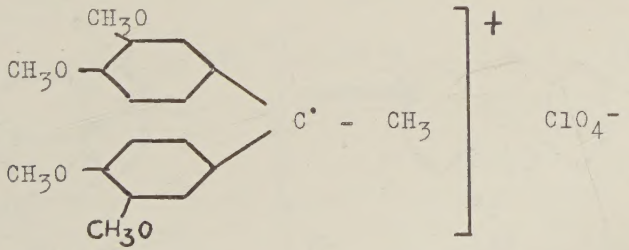
stens in großen Zügen - [1] zum Ausdruck bringen durch das Formelbild:



Das schwach positivierte Dianisyläthylen löst sich nur in starken Säuren wie konz. Schwefelsäure, Eisessig-Überchlorsäure, Eisessig-Bromwasserstoff mit der intensiven Farbe (orange) des Methylcarbeniumsalzes. Beim Verdünnen mit Wasser findet sofort Zerfall des Farbsalzes statt. Das Methylcarbeniumsalz wurde in reiner Form noch nicht gefasst. Mit schwachen Säuren wie Essigsäure bildet sich noch kein Farbsalz. Demnach ist das β-C-Atom des Dianisyläthylens noch wenig befähigt, Protonen zu binden. Im System Äthylen, Säure-Methylcarbeniumsalz liegt in diesem Fall der Schwerpunkt noch weitgehend auf der Äthylenseite:



Beim stärker positivierten Diveratryläthylen ließ sich das Perchlorat



---

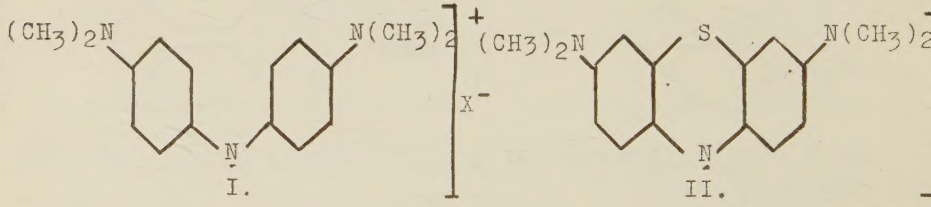
1) Die Rolle des Mediums ist in der Formel nicht berücksichtigt; außerdem ist im Einzelnen auf den **Mechanismus** der Carbeniumsalzbildung aus dem undissoziierten Säuremolekül nicht eingegangen.

isolieren.[1] Seine Lösungsfarbe ist ein intensives Violettrot. In Eisessig zerfällt es nach kurzer Zeit, in Alkohol sofort.

Das Tetramethyldiaminodiphenyläthylen

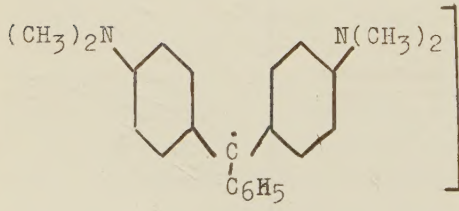
löst sich auf Grund der stärker positivierenden Wirkung der Dimethylaminogruppen in Eisessig blau unter partieller Farbsalzbildung. Durch Zusatz von hinreichend Wasser wird aber schließlich die Säure praktisch vollständig abgespalten.

Wie bei den Carbenium- und Azeniumfarbstoffen festgestellt ist, bewirkt der Ringschluß durch -O-, -S-, -NR- in Orthostellung zum Zentralatom eine sehr starke Positivierung.[2] So wird das Bindschedler'sche Grün (I) durch Alkali rasch hydrolysiert und zersetzt, während das Methylenblau - Ringschluß durch -S- - und

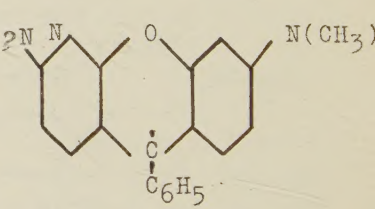


I.

II.



III.



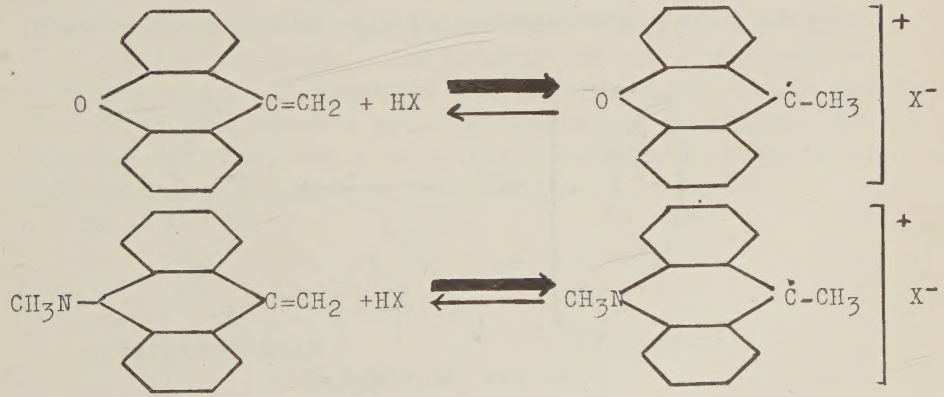
IV.

1) P. Dreifuß. Dissertation Bonn 1933.

2) R. Wizinger. Organische Farbstoffe, Bonn 1933

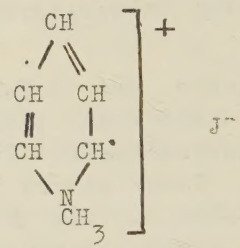
ebenso die entsprechenden Farbstoffe mit Ringschluß durch -O- oder -NR- mit Silberhydroxyd stark alkalisch reagierende , tieffarbige Hydroxyde , also richtige, ionisierte Farbbasen liefern (II). Eine ganz entsprechende Basizitätssteigerung ist zu beobachten in der Carbeniumreihe beim Übergang vom Malachitgrün (III) zum Rosamin (IV). (Formel S. 6)

Ganz analog ist im Methylenxanthen und im N-Methylmethylen-dihydroacridin das α-C-Atom wesentlich stärker positiviert als im Grundkohlenwasserstoff ohne Ringschluß, dem Diphenyläthylen. Diese starke Positivierung des α-C-Atoms hat zur Folge, daß das β-C-Atom Protonen wesentlich fester zu binden vermag als das β-C-Atom des Diphenyläthylens oder auch des Dianisyläthylens. Die Methylcarbeniumsalze sind schon recht beständig und in fester Form leicht erhältlich. Das Methylcarbeniumsalz aus dem Acridinderivat wird von Wasser nur spurenweise aufgespalten. Hier ist der Schwerpunkt des Gleichgewichtes schon weitestgehend zugunsten der Methylcarbeniumsalze verschoben.

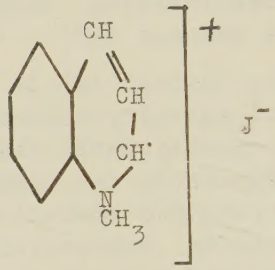


Noch stärker positivierend als ein Auxochrom in Orthostellung wirkt ein Auxochrom unmittelbar am Zentralatom. Entsprechend wirkt noch stärker positivierend als ein Ringschluß durch -O- oder -NR- in Orthostellung der Ringschluß mit diesen Gruppen, wenn sie unmittelbar am Zentralatom angreifen. Dies ist beispiels-

weise der Fall in den Salzen der am Stickstoff alkylierten oder arylierten Pyridine und Chinoline. Diese sind nach neueren Anschauungen aufzufassen als Divinylen- bezw. Phenylvinylen-carbeniumsalze mit -NR-Ringschluß: [1]

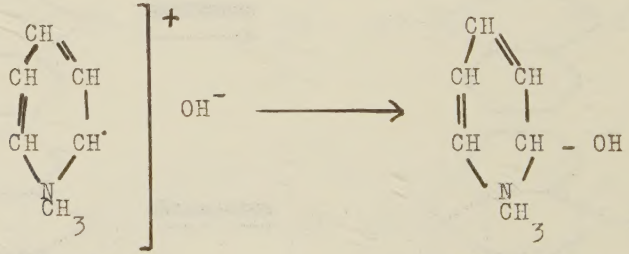


Pyridin-Jodmethylat



Chinolin-Jodmethylat.

Hier ist die Positivierung so stark, daß auch die Salze sehr schwacher Säuren hydrolysenbeständig sind. Auf Zusatz von Alkali oder Silberhydroxyd entsteht sogar zunächst das ionisierte Hydroxyd, das erst allmählich in die nichtionisierte Form übergeht (bisher als Umlagerung einer Ammoniumbase in ein Carbinol aufgefaßt):

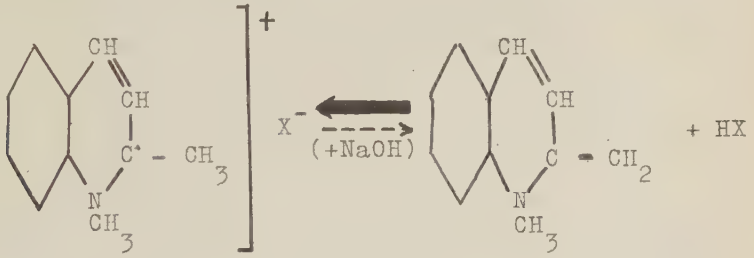


ionisierte nichtionisierte
Form des Hydroxyds.

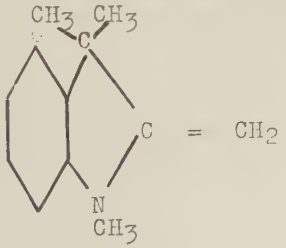
Bei den Äthylenen der Pyridin- und Chinolinreihe und den entsprechenden Methylcarbeniumsalzen äußert sich

1) siehe hierzu : R. Wizinger, Organische Farbstoffe, Bonn 1933, S.XIV-XVI. O.Riester, Dissertation Bonn 1936.

die starke Positivierung darin, daß die $=CH_2$-Gruppe ein außerordentlich starkes Bindevermögen für Protonen hat, und dadurch die Methylcarbeniumsalze durchaus hydrolysenbeständig sind und zwar auch die Salze schwacher Säuren. Um aus den Methylcarbeniumsalzen die Äthylene in Freiheit zu setzen, muß Alkali, in einzelnen Fällen sogar Natriummethylat angewandt werden. Die Darstellung der freien Äthylene ist vielfach gar nicht einfach. Hier ist also in einer neutralen Lösung eines Methylcarbeniumsalzes praktisch kein Äthylen vorhanden:

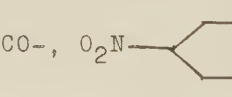


Recht beständige Methylcarbeniumsalze bezw. stark additionsfähige Äthylene sind ferner anzutreffen in der Pyryliumreihe (Ringschluß mit -O-), sodann unter den Derivaten des Oxazols und des Thiazols. Besondere Erwähnung verdient die technisch wichtige "Fischer'sche Methylenbase", das Trimethylmethylenindolin:



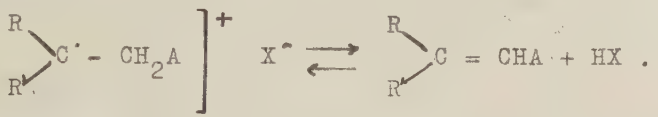
Auch hier ist das α-C-Atom positiviert durch das ringschließende Auxochrom $-NCH_3$ -.

Aus dieser Zusammenstellung - die sich leicht durch weitere Beispiele vergrößern ließe - geht folgende Regel klar hervor: Je stärker in einem Äthylen das α-C-Atom positiviert wird, um so stärker wird das Bindungsvermögen des β-C-Atoms für Protonen. Es steigt also die Protonenaffinität; das Äthylen erhält mit zunehmender Positivierung mehr und mehr den Charakter einer Ansolvobase.

Genau die gleichen Beziehungen wie für die Addition von HX gelten nun ganz allgemein für die Addition von AX. Hierbei kann A sein grundsätzlich jeder Rest, der sich nichtionoid an Kohlenstoff zu addieren vermag; X kann sein grundsätzlich jeder Rest, der in ein negatives Ion übergehen kann. A kann z.B. sein Cl-, Br-, J-, O_2N-, ON-, CH_3-, R-CO-,  , C_6H_5-N=N-, u.a.m., schließlich auch ein zur Komplexsalzbildung befähigtes Metallatom. X kann sein -Cl, -Br-, -J, $-SO_4H$, $-NO_3$, $-C(NO_2)_3$, $-ClO_4$, usw. Eine große Anzahl von Kombinationen scheint möglich zu sein. Die Gültigkeit dieser Regel wurde von R. Wizinger und Mitarbeitern schon nachgewiesen für Cl-Cl, Br-Br, J-J, O_2N $-ONO_2$ $O_2N-C(NO_2)_3$, ON-Cl, CH_3J, R-CO-Cl, Pikrylchlorid, Diazoniumsalze, bestimmte Metallhalogenide u.a.m. Je stärker das α-C-Atom positiviert ist, um so leichter erfolgt die Addition von AX zu einem Carbeniumsalz, nun aber nicht mehr zu einem einfachen Methylcarbeniumsalz, sondern zu einem in der Methylgruppe substituierten Methylcarbeniumsalz:

Natürlich ist die Bildung derartiger Salze in weitem Maße abhängig von der Natur des Moleküls A-X. Sie erfolgt umso leichter, je leichter sich der Rest A an Kohlenstoff zu addieren vermag, und je leichter X in den negativ ionoiden Zustand übergehen kann. Sehr leicht erfolgt die Addition von Cl-Cl, sehr schwierig diejenige von CH_3J, die Addition von CH_3-OCOCH_3 schließlich ist überhaupt noch nicht beobachtet worden.

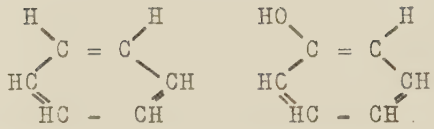
Hinsichtlich der Beständigkeit der substituierten Methylcarbeniumsalze gelten grundsätzlich die gleichen Beziehungen, wie sie oben an den unsubstituierten Methylcarbeniumsalzen festgestellt wurden. Aus stark positivierten Äthylenen werden beständige Additionsprodukte erhalten, die leicht zu fassen sind. Bei den Additionsprodukten aus schwächer positivierten Äthylenen findet mehr oder weniger weitgehende Abspaltung von HX statt:



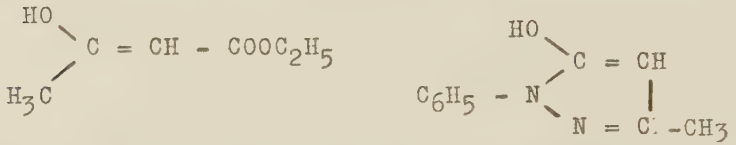
Bei diesem Zerfall ist aber nicht das ursprüngliche Äthylen entstanden, sondern ein Substitutionsprodukt. Es hat also Substitution unter selbständiger Säureabspaltung stattgefunden, genau wie bei den Substitutionsreaktionen am Benzolkern. Diese Äthylene haben somit völlig aromatischen Charakter. Dieser Verlauf der Substitutionen hat sich bis jetzt einwandfrei nachweisen lassen bei der Halogenisierung[1], der Nitrierung[2], der Nitrosierung[3], der Friedel-Crafts'schen Reaktion[4], der Kupplung mit Diazoniumsalzen[5]. Für den aromatischen Charakter wesentliche Vorbedingung ist also einseitige schwache Positivierung. Der aromatische Charakter ist vorhanden bei allen einseitig schwach positivierten Äthylenen, mögen diese cyclisch gebaut sein oder nicht. Das Benzol und seine Derivate bilden nur eine - allerdings besonders umfangreiche - Unterabteilung dieser Klasse von Äthylenderivaten. Im Benzol selbst erfolgt die schwache Positivierung durch das amphotere Auxochrom -CH = CH - (1) , im Phenol durch das amphotere Auxochrom und das positivierende Auxochrom -OH:

---

1) P.Pfeiffer u. R.Wizinger, Ann.461,132 (1928/29). R.Wizinger, Habilitationsschrift, Bonn 1927.
2) J.Bulich, Diss. Bonn 1933.
3) K.Messner, Diss. Bonn 1936.
4) M.Coenen , Diss. Bonn 1935.
5) B.Cyriax , Diss. Bonn 1936.



Nicht der Benzolreihe angehörende Verbindungen mit aromatischem Charakter sind z.B. die Enolform des Acetessigesters und das Phenyl-Methyl-Pyrazolon:

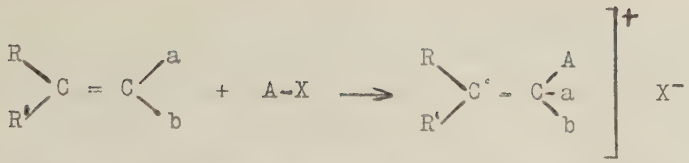


Hier wird die Positivierung hervorgerufen durch die Auxochrome -OH und $-CH_3$, bezw. durch -OH und das ringschließende Auxochrom $-N.C_6H_5$.

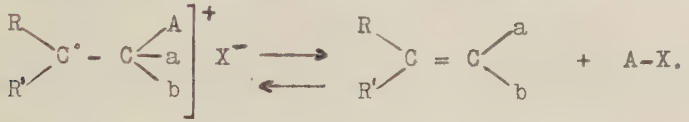
Der typische aromatische Charakter ist aber nur dann vorhanden, wenn die Positivierung des α-C-Atoms nicht zu stark ist. Wie bereits betont, sind die Additionsprodukte von A-X an stark positivierte Äthylene schon so beständig, daß Abspaltung von HX nicht mehr stattfindet. Diese Äthylene haben somit den eigentlichen aromatischen Zustand bereits überschritten. Um zu Substitutionsprodukten zu gelangen, müssen hier schon säureabspaltende Mittel angewandt werden, ähnlich wie zur Isolierung der unsubstituierten Äthylene aus den Methylcarbeniumsalzen.

Werden in die β-Stellung der in α-Stellung positivierten Äthylene ein oder zwei Substituenten eingeführt, welche die Fähigkeit des β-C-Atoms, nichtionoid zu addieren, herabsetzen, so ist damit auch die Bildung eines Methylcarbeniumsalzes erschwert bezw. völlig verhindert. Damit verschwindet auch die Möglichkeit zur Substitution und damit der aromatische Charakter.

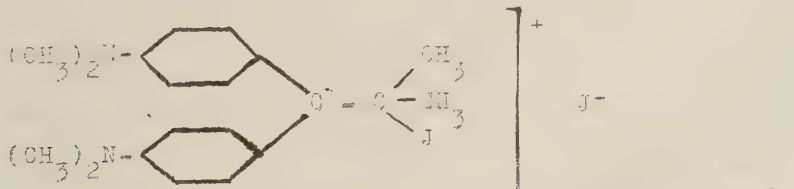
Sind in der β-Stellung aber die Wasserstoffatome durch zwei Substituenten ersetzt, welche die Additionsfähigkeit nicht oder nicht so stark behindern, so kann sich noch ein Methylcarbeniumsalz bilden:



Ist die Positivierung nur schwach, so wird sich ähnlich wie bei den schwach positivierten, unsubstituierten Methylcarbeniumsalzen ein mehr oder weniger vollständiger Zerfall vollziehen im Sinne des Formelbildes:

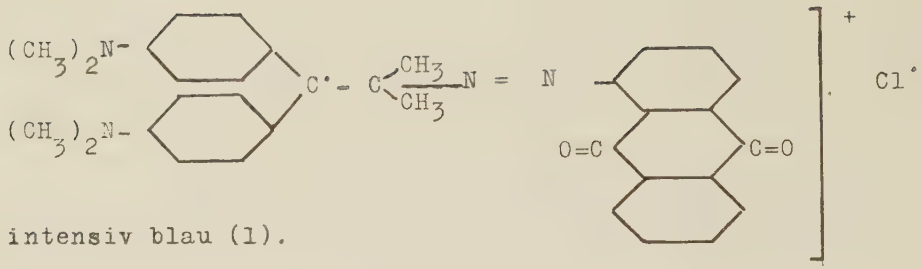


Allenfalls kann auch a-X oder b-X abgespalten werden, falls die Haftfestigkeit dieser Gruppen geringer ist als diejenige von A. In einem solchen Falle würde eine Substitution von a oder b durch A vor sich gehen. Durch diese Betrachtung wird verständlich, daß manche Naphtolcarbonsäuren unter Eliminierung der Carboxylgruppe kuppeln und daß manche Phenolsulfonsäuren sich unter Eliminierung der Sulfogruppe nitrieren lassen und anderes mehr. Auf diese Frage soll jedoch an dieser Stelle nicht eingegangen werden. Wesentlich ist die Tatsache, daß auch in β-Stellung substituierte Äthylene HX und AX unter Bildung von Methylcarbeniumsalzen zu addieren vermögen, vorausgesetzt, daß die α-Stellung nur hinreichend positiviert ist. Derartige verhältnismäßig beständige Methylcarbeniumsalze sind z.B. folgende:



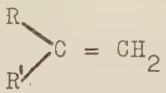
intensiv blau [1]

1) R.Wizinger u.J.Fontaine, unveröffentlicht.



intensiv blau (1).

Zusammenfassend sei hervorgehoben, daß genau wie in Äthylenen der allgemeinen Formel:

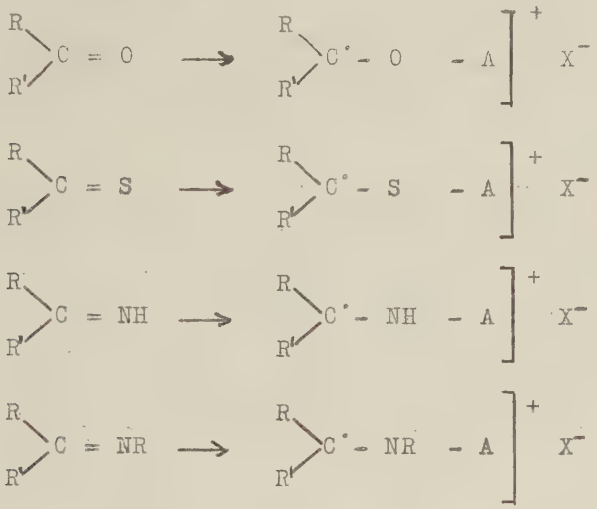


auch in Äthylenen der allgemeinen Formel:

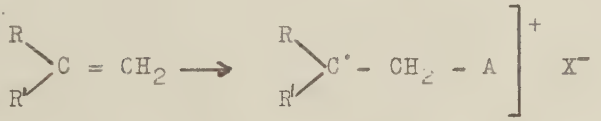
die Additionsfähigkeit des β-C-Atoms mit steigender Positivierung des α-C-Atoms zunimmt. Die Substituenten a und b haben wohl einen Einfluß auf die Additionsfähigkeit, doch gelten in den drei Arten von Äthylenen grundsätzlich die gleichen Beziehungen. Diese Betrachtungsweise führte zu folgender Problemstellung: Wenn die Positivierung des α-C-Atoms zu einer Steigerung der Additionsfähigkeit des β-C-Atoms führt, so erscheint es doch denkbar, daß beim Ersatz der $=CH_2$-, =CH-a-, =Cab-Gruppe durch eine andere ungesättigte Gruppe bei hinreichend starker Positivierung des α-C-Atoms schließlich auch deren Additionsfähigkeit so weit gesteigert werden kann, daß sie ähnlich wie die $=CH_2$-Gruppe usw. HX und AX unter Bildung salzartiger Verbindungen zu addieren vermögen. Es wird also die Vermutung ausgesprochen, daß Aldehyde und Ketone, Thioaldehyde und Thioketone, sowie andere Carbonyl-

1) B.Cyriax, Diss.Bonn 1936.

und Thiocarbonylverbindungen, ferner Aldimide und Ketimide sowie andere Imine, sofern nur das α-C-Atom hinreichend positiviert ist, genau wie einseitig positivierte Äthylene nichtionoid - ionoide Additionsprodukte zu bilden vermögen:



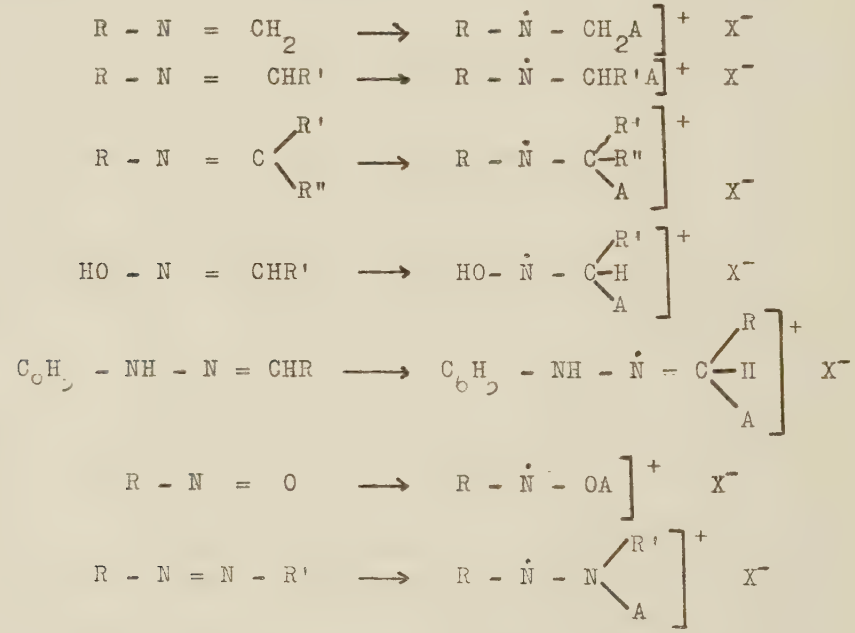
analog zu:



Es liegt auf der Hand, daß die Additionsfähigkeit weitgehend von der Natur des β-Atoms beeinflußt wird, aber es wird die Hypothese ausgesprochen, daß es grundsätzlich möglich sein muß, Ketone, Carbonylverbindungen, Thioketone, Ketimide usw. schließlich dazu zu zwingen, daß sie wie ein einseitig positiviertes Äthylen Halogene, Nitrosylchlorid, Saurechloride, Tetranitromethan, Diazoniumsalze, Trinitrochlorbenzol, Halogenalkyle, Metall- und Metalloidhalogenide, sowie geeignete Metallsalze und anderes mehr addieren.

Es liegt nahe, die Hypothese zu verallgemeinern und die Vermutung auszusprechen, daß es gar nicht nötig ist, daß das positivierte Atom ein Kohlenstoffatom ist, das Wesentliche für die Additionsfähigkeit der β-Stellung ist ja die Positivierung der α-Stellung. Vielleicht läßt sich also das positivierte

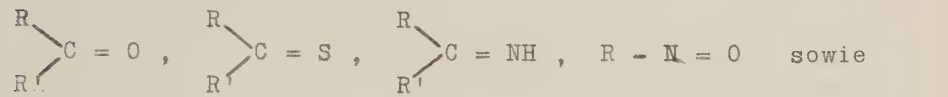
α-C-Atom ersetzen durch ein anderes positiviertes Atom, vor allem durch ein positiviertes Stickstoffatom. Solche Verbindungen wären Schiff'sche Basen, Oxime und Phenylhydrazone als Analoga zu den Äthylenen, Nitrosokörper als Analoga der Carbonylverbindungen, Azokörper als Analoga der Aldimide und Ketimide. Geeignete Vertreter dieser Körperklassen müßten also wie die einseitig positivierten Äthylene ebenfalls nichtionoid-ionoide Additionsprodukte zu liefern vermögen:



Aufgabe der vorliegenden Untersuchungen war es nun festzustellen, ob diese aus dem Studium des Wesens des aromatischen Charakters abgeleitete Hypothese sich tatsächlich durch experimentelles Material stützen ließe.

Außer den hier angeführten Systemen lassen sich noch weitere Gruppen von ungesättigten Verbindungen in den Kreis der Betrachtung einbeziehen. Es wäre da zu denken an ungesättigte Systeme mit einem As-Atom, vierwertigem Schwefel und andere mehr.- Da diese Verbindungsklassen noch wenig untersucht sind, sollen sie zunächst unberücksichtigt bleiben. Die Zahl der Mög-

lichkeiten ist aber auch so derartig groß, daß es ausgeschlossen erscheint, in der vorliegenden Untersuchung alle oben angeführten Körperklassen gleichmäßig zu behandeln. Die Untersuchung wurde daher eingeschränkt auf einige besonders typische Vertreter der Körperklassen



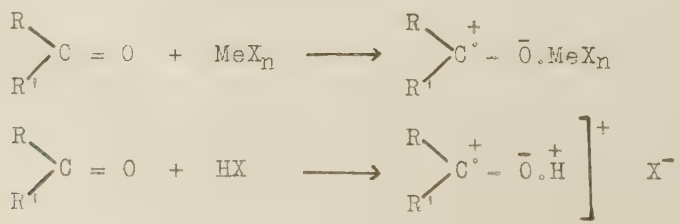
einige Hydrazone. Beim Studium der Literatur ergab sich, daß eine überraschend große Zahl von salzartigen Additionsprodukten an ungesättigte Verbindungen beschrieben ist, deren Bildung und Konstitution nunmehr klar verständlich wird. Wenn auch von einzelnen Autoren Anschauungen geäußert wurden, die den oben ausgesprochenen Gedankengängen mehr oder weniger nahe kommen, so wurden meines Wissens so weitgehende Folgerungen noch nicht gezogen und eine Zusammenfassung des zerstreuten Materials und ein folgerichtiger Ausbau unterblieb bis jetzt [1].

Zunächst wurden einige stark positivierte Carbonylverbindungen untersucht. Es war vorauszusehen, daß sich gegenüber einseitig positivierten Äthylenen eine Reihe von Unterschieden bemerkbar machen würden, welche auf den andersartigen Affinitätsverhältnissen des Carbonyl-Sauerstoffatoms gegenüber dem Äthylen-Kohlenstoff-Atom beruhen. Sauerstoff hat eine ausgesprochene Affinität zu Wasserstoff und Metallatomen; dahingegen verbindet er sich bekanntlich weniger leicht als Kohlenstoff mit Halogenen. Es war daher zu erwarten, daß nichtionoid-ionoide Addition von Halogen nur bei äußerst stark positivierten Carbonylverbindungen eintreten würde .

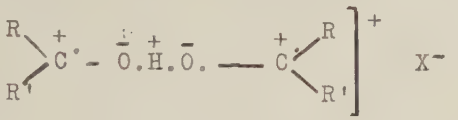
---

1) Es sei hier vor allem hingewiesen auf eine sehr interessante Arbeit von W.Madelung, J.pr.(2),114,1 ff (1926) über die Konstitution der Additionsprodukte von Säuren und Halogenalkylen an Ketone, Thioketone, Ketimide und Schiff'sche Basen. Ferner sei hingewiesen auf die Zusammenstellung in P. Pfeiffers "Organische Molekülverbindungen" 2.Aufl.Stuttg.1927.

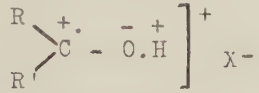
Additionsprodukte von Säuren und Metallhalogeniden an Ketone sind seit längerer Zeit in großer Zahl bekannt. Systematisch untersucht wurden diese Additionsprodukte vor allem von P. Pfeiffer und Mitarbeitern. Es sei auf die interessante Zusammenstellung in P.Pfeiffers "Organische Molekülverbindungen", insbesondere auf die Kapitel "Verbindungen der Aldehyde und Ketone" und "die Halochromieerscheinung und ihre Gesetzmäßigkeiten" hingewiesen. Besonders gut untersucht sind die Additionsprodukte mit starken Säuren und mit Zinntetrachlorid, doch sind auch eine ganze Anzahl von Verbindungen mit anderen Metallsalzen, insbesondere mit Quecksilberchlorid, Zinkchlorid usw. beschrieben. Die Säureadditionsprodukte sind meist so zusammengesetzt, daß auf eine Carbonylgruppe ein Molekül HX kommt (wobei X auch ein komplexes Ion sein kann z.B. $[ClHCl]^-$). Die Zinntetrachloridadditionsprodukte sind meist der Koordinationszahl 6 des Zinns entsprechend so zusammengesetzt, daß ein Zinntetrachloridmolekül an 2 Carbonylgruppen angelagert ist. Gelegentlich kommen anormale Additionsprodukte der Zusammensetzung 2 Keton + 1 HX oder auch noch andere Zusammensetzungen vor. Das bisher vorliegende Tatsachenmaterial zeigt deutlich, daß die Beständigkeit der Additionsprodukte zunimmt mit der Positivierung der Ketonkomponente. Systematisch untersucht sind vor allem die Ketone vom Typ des Benzal- und Dibenzal-acetons. Die Additionsverbindungen dieser Ketone haben durchweg die Farbintensität von Triphenylmethanfarbstoffen, d.h. sie müssen wie diese den gleichen Chromophor besitzen. Es gilt hier die gleiche Beziehung wie für die Additionsprodukte an einseitig positivierte Äthylene (siehe oben). Die Addition von HX bezw. MeX_n ruft eine starke Induktion in der Carbonylgruppe hervor, so daß ein Carbeniumchromophor wie in den Triphenylmethanfarbstoffen vorliegt:



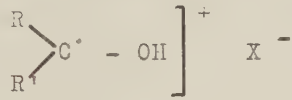
Für anormale Salze der Zusammensetzung 2 : 1 gilt die Konstitutionsformel:



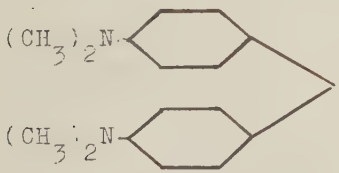
Ob die Formel:



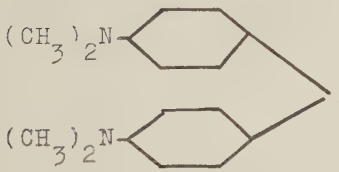
zusammengezogen werden soll in die einfachere Schreibweise



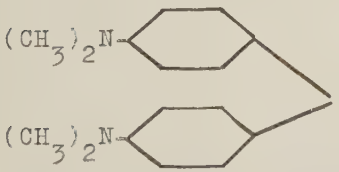
oder nicht, ist lediglich eine didaktische Frage. Beide Konstitutionsformeln sind ihrem Inhalt nach identisch. Verhältnismäßig wenig untersucht sind die Additionsprodukte aromatischer Ketone. Aus diesem Grunde sei hier auf das Michler'sche Keton (I) näher eingegangen. Das entsprechende Äthylen, Thioketon und Imid sind verhältnismäßig leicht zugänglich, so daß sich hier interessante Vergleichsmöglichkeiten eröffnen.



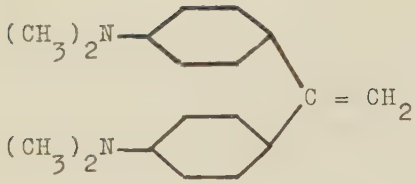
Michlers Keton.
I.



Tetramethyldiaminothiobenzophenon.
II

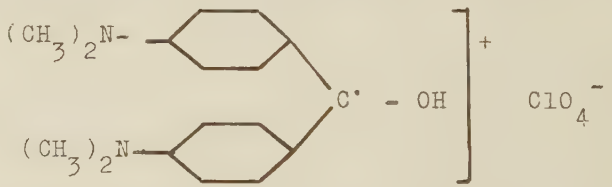


Imid des Michlerschen Ketons = Auraminbase.
III.

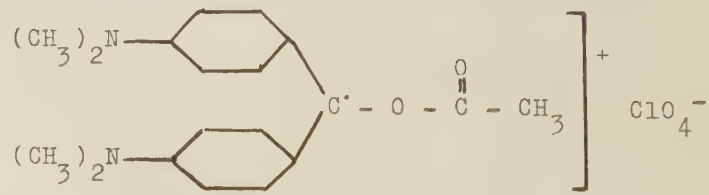


Tetramethyldiamino diphenyläthylen IV.

Im Michlerschen Keton ist das C-Atom der Carbonylgruppe durch die beiden Dimethylanilinreste ziemlich stark positiviert, so daß nach den oben dargelegten Ableitungen das Carbonylsauerstoffatom voraussichtlich stark additionsfähig sein dürfte. Nun sind die N-Atome der Dimethylaminogruppen bekanntlich ebenfalls stark addidionsfähig, so daß für Addenden, die sich an N- und an O-Atome anzulagern vermögen, 2 Möglichkeiten vorhanden sind. Welche der beiden überwiegend eintritt wird von der Natur des Addenden und von den äußeren Bedingungen wie Temperatur und Lösungsmittel abhängen. Protonen können sich sowohl an Aminstickstoff wie an Carbonylsauerstoff anlagern. Die farblosen Ammoniumsalze des Michler'schen Ketons waren schon lange bekannt; ein farbiges Oxycarbeniumsalz zu fassen, gelang erst W.Madelung 1926[1]. Das Perchlorat:



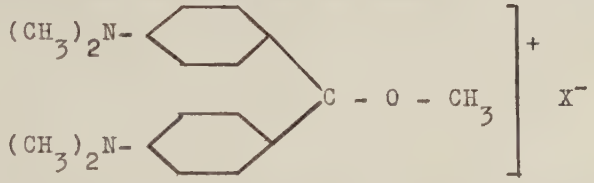
ist intensiv gelb. Dieses Perchlorat ließ sich leicht an der Hydroxylgruppe mit Essigsäureanhydrit acetylieren zu einem intensiv blauvioletten Acetoxycarbeniumsalz:



1) J.pr. (2) 114, 49.

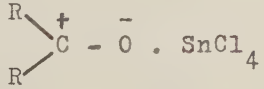
2) W.Madelung loc. cit. Nur als Doppelsalz mit 1 Mol nicht acetyliertem Carbeniumsalz gefaßt.

Die Addition von Halogenalkyl erfolgt bekanntlich am Aminstickstoff sehr leicht, daher ist es verständlich, daß die Addition des Halogenalkyls an die Carbonylgruppe des Michler'schen Ketons bisher nicht gelungen ist. Das zu erwartende Methoxycarbeniumsalz

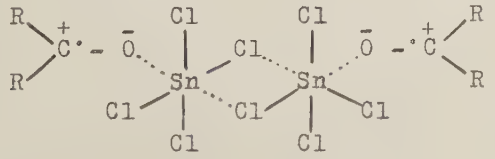


welches sich in Eisessig mit intensiv carminroter Farbe löst, hat W. Madelung gleichfalls beschrieben; er hat es jedoch nur auf einem Umweg erhalten.

Von Metallhalogenid-additionsprodukten ist bis jetzt beschrieben eine Verbindung mit Zinntetrachlorid im Verhältnis 1 : 1 [1]. Ich habe die Verbindung ebenfalls hergestellt und analysiert und kann die Angaben Sempers bestätigen. Die Verbindung fällt aus beim Zusammengeben der Komponenten in Benzollösung. Sie bildet zunächst scharlachrote Flecken, wird an der Luft aber rasch gelb. Die intensive Farbe deutet darauf hin, daß das $SnCl_4$ sich an das Carbonylsauerstoffatom und nicht an den Aminstickstoff angelagert hat; denn sonst müßte die Verbindung farblos sein. Der Koordinationszahl 6 des Zinns entsprechend addiert das Zinntetrachlorid meist 2 Moleküle Keton, doch sind Verbindungen der Zusammensetzung 1 : 1 schon verschiedentlich beobachtet worden. Es kann somit kein Zweifel bestehen, daß die vorliegende Verbindung folgende Konstitution besitzt.

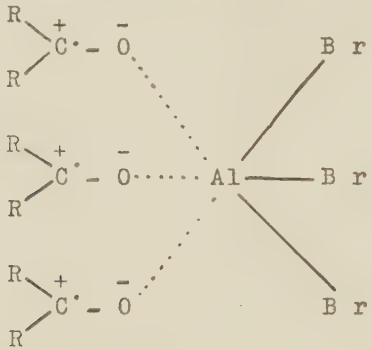


Es besteht freilich die Möglichkeit, daß die Formel zu verdoppeln ist:



1) L.Semper, Ann.381, S.264, (1911).

Mit Mercurichlorid reagiert das Michler'sche Keton ebenfalls unter Komplexbildung, doch gelang es nicht, ein einheitliches Produkt zu isolieren. Dagegen erhielt ich mit Aluminiumbromid in benzolischer Lösung eine ebenfalls scharlachrote Additionsverbindung der interessanten Zusammensetzung 1:3. Es ist wahrscheinlich, daß das Aluminium hier die bei ihm häufig auftretende Koordinationszahl 6 betätigt.



Auch diese Verbindung ist recht feuchtigkeitsempfindlich und wird an der Luft bald gelb.

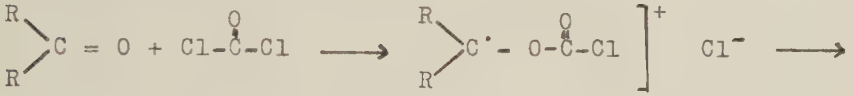
Das C-Atom der Carbonylgruppe des Michler'schen Ketons ist noch nicht hinreichend positiviert, um das O-Atom zur Addition von Halogen zu befähigen. Selbst wenn eine solche Addition vielleicht vorübergehend eintritt, ist das Halogen auf jeden Fall nur sehr lokker gebunden, denn man beobachtet beim Zusammenbringen von Michler'schem Keton mit Brom auch bei vorsichtiger Arbeit sofortige Kernsubstitution. Es treten 4 Bromatome in die Benzolringe ein [1].

Mit Säurechloriden tritt das Michler'sche Keton sehr leicht in Reaktion, doch sind die Produkte außerordentlich unbeständig;sie zersetzen sich meist leicht bei Anwesenheit von Feuchtigkeit und zeigen sehr wenig Neigung zum Kristallisieren. Daher wurden einstweilen keine eindeutigen Produkte gefaßt. Bezüglich der Einzelheiten sei auf den experimentellen Teil verwiesen.

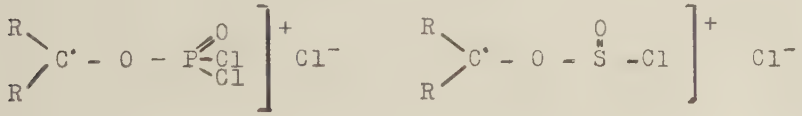
---

1) Elion, Rec.44, 101.

Immerhin zeigen eine Reihe von Farbreaktionen und Umsetzungen, daß sich einzelne Säurechloride nichtionoid-ionoid an die =C=O Gruppe anzulagern vermögen. Mit Phosgen im Benzol oder Chloroform tritt sofort intensiv blaue Farbe auf, sogleich beginnt aber auch Abspaltung von CO_2 und es entsteht das tiefblaue Dichlorid des Michler'schen Ketons, in dem nachgewiesenermaßen ein Cl ionoid gebunden ist. Die Bildung ist folgendermaßen zu deuten:



Mit Phosphoroxychlorid und Thionylchlorid erhält man gleichfalls tiefblaue Additionsprodukte, die aber nicht rein erhalten wurden und durch Feuchtigkeit ziemlich rasch zersetzt werden. Die Verbindung mit Phosphoroxychlorid schied sich zwar nach einigem Stehen in schönen, blauen Kristallen mit grünem Oberflächenglanz aus, enthielt aber eine weiße Verunreinigung. Mit sehr hoher Wahrscheinlichkeit darf man diesen Produkten folgende Konstitution zuschreiben:



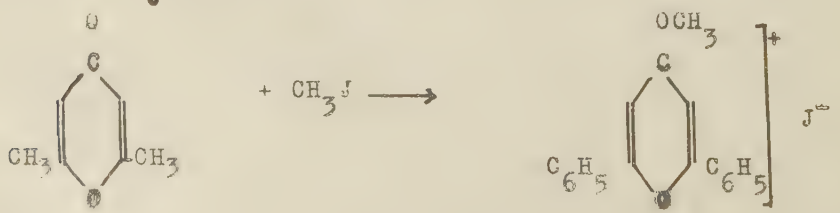
Das Additionsprodukt mit Thionylchlorid veränderte sich sehr rasch unter Aufhellung. Immerhin zeigt der Chlorgehalt der Präparate, daß ursprünglich eine Verbindung im Verhältnis 1:1 vorgelegen haben muß. Michlers Keton ist selbst sehr wenig kondensationsfähig, dagegen kondensiert das tiefblaue Anlagerungsprodukt mit Phosphoroxychlorid sowie das salzartig gebaute Dichlorid sehr leicht, wie u.a. von der Herstellung des Kristallvioletts bekannt ist. Auch sonst liegen zahlreiche Beobachtungen vor, insbesondere aus dem Gebiet der Polymethinfarbstoffe, daß ionoide, funktionelle

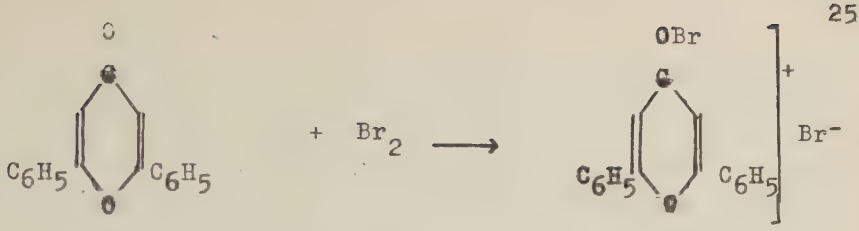
Derivate der =C=O Gruppe unvergleichlich viel leichter z.T. sogar schon bei gewöhnlicher Temperatur mannigfache Kondensationen eingehen, während die freie =C=O-Gruppe mit den gleichen Stoffen überhaupt nicht reagiert. Auch diese Tatsachen sprechen dafür, daß mit $POCl_3$ und $SOCl_2$ primär nichtionoid-ionoide Addition erfolgt. Auch mit Benzoyl-, Acetyl-, Nitrosyl- und Sulfuryl-chlorid bilden sich unbeständige Additionsverbindungen. Eigenschaften und Analysen dieser Produkte zeigen aber, daß zum mindesten teilweise Addition an den Aminogruppen stattgefunden hat.

Bemerkenswert ist noch folgende Farbreaktion des Michlerschen Ketons: Leitet man in die benzolische Lösung trockenes Schwefeldioxyd ein, so tritt intensiv gelbe Farbe auf. Es dürfte sich hier die Addition von SO_2 an die Carbonylgruppe andeuten; bei stärker positivierten Carbonylverbindungen sind nämlich solche Additionsprodukte gefaßt worden. Beim Einengen der gelben Lösung tritt aber hier vollkommener Zerfall in die Komponenten ein.

Zusammenfassend muß gesagt werden: Beim Michlerschen Keton ist die Neigung zur Bildung nichtionoid-ionoider Additionsverbindungen vorhanden, aber noch schwach ausgeprägt. Das C-Atom ist hier offensichtlich noch nicht hinreichend positiviert.

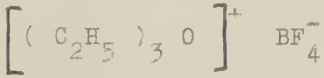
In der Literatur verstreut finden sich zahlreiche Beispiele dafür, daß sehr stark positivierte Ketone tatsächlich wie erwartet mit verhältnismäßig schwer anlagerungsfähigen Moleküle reagieren. Das Material bedarf aber noch des systematischen Ausbaues. Es sei hier vor allem hingewiesen auf die bekannte Addition von Jodmethyl an Dimethyl γ-pyron sowie an bestimmte Derivate des γ-Pyridons. F. Arndt erhielt auch ein Additionsprodukt von Br an die =C=O-Gruppe des α; α_1-Diphenyl-γ-pyrons:





Arndt beschreibt sowohl das Dibromid wie das Tetrabromid (Anion Br_3).

Wesentlich leichter als mit Jodmethyl oder Dimethylsulfat gelingt die Darstellung von Alkoxycarbeniumsalzen aus Ketonen mit Hilfe der kürzlich von H. Meerwein entdeckten tertiären Oxoniumsalze z.B.

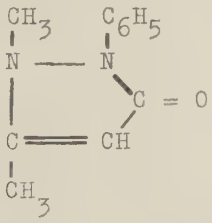


Dieses Salz gibt mit zahlreichen Ketonen z.B. mit Dianisalaceton außerordentlich tieffarbige Äthoxycarbeniumsalze [1].

Von einem weiteren Ausbau der Additionsreaktionen der Ketone haben wir einstweilen Abstand genommen, da nur solche C=O-Verbindungen untersucht werden sollten, deren Thio- und Iminoanaloge schon bekannt sind, wie dies beim Michler'schen Keton der Fall ist.

Es wurde nun eine Verbindung herausgegriffen, deren Carbonylsauerstoffatom wesentlich stärker positiviert ist als dasjenige des Michler'schen Ketons, so daß zu hoffen war, daß die von der Hypothese geforderten Additionsreaktionen leichter zu beobachten sein würden. Diese Verbindung ist das Antipyrin, dessen Schwefel- und Iminoanaloge, das Thiopyrin und Iminopyrin, auch bekannt sind, so daß sich auch hier interessante Vergleichsmöglichkeiten eröffnen.

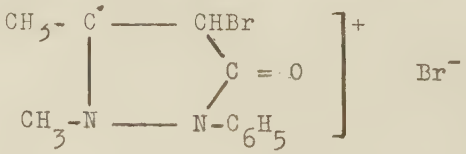
Im Antipyrin



1) H. Meerwein, Privatmitteilung.

wird das Carbonylkohlenstoffatom positiviert durch das stark wirksame Hydrazinauxochrom sowie durch das amphotere Vinylenauxochrom, das seinerseits durch die ringschließende Hydrazingruppe in seiner positivierenden Wirksamkeit verstärkt wird. Als Anlagerungsstelle für Moleküle AX kommt außer der Carbonylgruppe auch noch die Vinylengruppe in Frage. Dies ist durch die Hydrazingruppe einseitig positiviert, wodurch die Additionsfähigkeit des anderen C-Atoms gesteigert wird. Gleichzeitig befindet sich am zweiten C-Atom das Antiauxochrom =C=O, wodurch die Wirkung der Positivierung teilweise wieder aufgehoben wird. Immerhin wird die Vinylengruppe noch deutliche Fähigkeit zur nichtionoid-ionoiden Addition besitzen. Die tertiären Stickstoffatome schließlich dürfen im Gegensatz zu den Dimethylaminogruppen des Michlerschen Ketons als Anlagerungspunkte kaum in Frage kommen. Denn erfahrungsgemäß ist ein cyclisch gebundenes N-Atom mit drei Liganden, vor allem wenn sich darunter ungesättigte Gruppen befinden, nur außerordentlich wenig additionsfähig.

Die Vinylengruppe des Antipyrins muß aromatischen Charakter besitzen, da das eine C-Atom, wie schon gesagt, durch die Hydrazingruppe positiviert wird. Dieser aromatische Charakter kommt zur Geltung gegenüber Brom, der salpetrigen Säure, der Salpetersäure und dem Rhodan. Mit Br_2 entsteht ein unbeständiges Dibromid, dem wohl folgende Konstitution zuzuschreiben ist: [1]

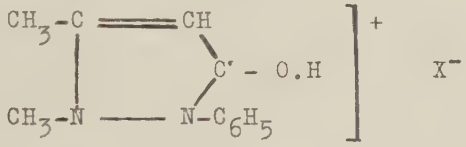


In Berührung mit Wasser geht es unter Bromwasserstoffabspaltung in das 4-Bromantipyrin über. Mit Rhodan läßt sich das Zwischenprodukt, das Dirhodanid, nicht fassen; es bildet sich unter spontaner HSCN-Abspaltung das 4- Rhodan-Antipyrin. Mit salpetriger Säure in saurer Lösung entsteht bekanntlich das grüne, quadratische Kristalle bildende 4- Nitrosoantipyrin. Durch

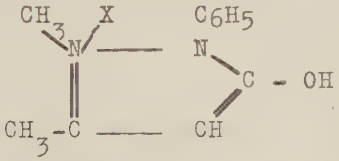
1) A.Knorr, Ann.238, 215.

Salpetersäure wird das Antipyrin zum 4-Nitroantipyrin nitriert.

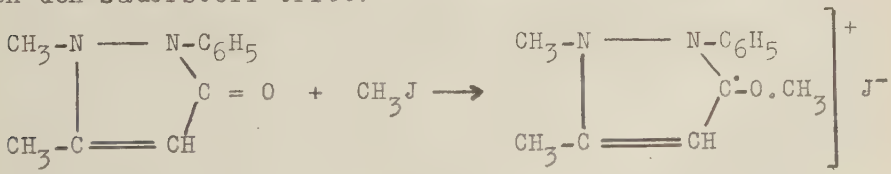
In allen diesen Fällen findet also die Addition an der Vinylengruppe statt. Dies mag sich daraus erklären, daß Br-, SCN-, ON-, O_2N- sich leichter an Kohlenstoff nichtionoid addiert als an Sauerstoff. Dagegen lagern sich Säuren, Metallsalze, Alkylhalogenide und Säurechloride leichter an die =C=O-Gruppe an. Antipyrin bildet bekanntlich mit den verschiedensten Säuren weitgehend hydrolysenechte Salze, bei denen das Proton vom Carbonylsauerstoffatom gebunden wird. Sie besitzen daher die Konstitution:



Die bisher angenommene Konstitutionsformel:



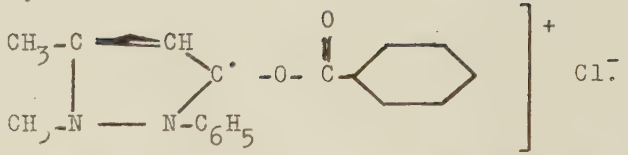
ist heute nicht mehr haltbar. Besonders beachtenswert ist die Tatsache, daß Antipyrin langsam bei gewöhnlicher Temperatur, in kurzer Zeit bei 60 Grad Jodmethyl und ähnliches zu salzartigen Verbindungen addiert, wobei, wie Knorr einwandfrei nachwies[1], die Alkylgruppe an den Sauerstoff tritt:



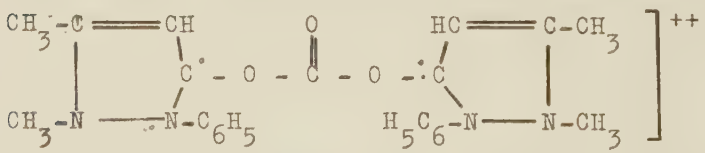
Diese Addition von Halogenalkyl tritt nur bei =C=O-Verbindungen auf, die einseitig sehr stark positiviert sind. Noch leichter als Halogenalkyl wird Benzoylchlo-

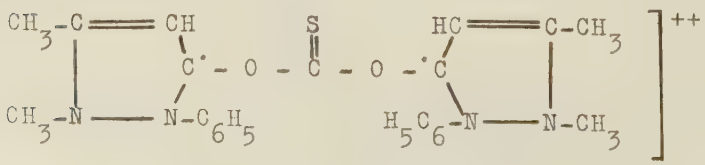
1) Knorr, Ann.293,1 ff. (1897).

rid addiert [1].

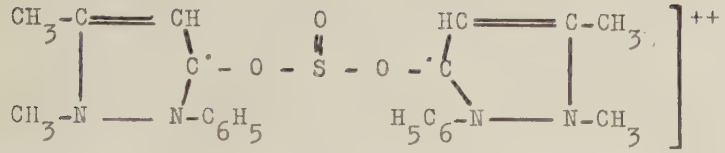


Wie wir feststellten, lagert sich auch Phosgen, Thiophosgen, Thionylchlorid, Sulfurylchlorid u.a. leicht an Antipyrin an. Desgleichen Acetylchlorid. Es genügt die benzolischen Lösungen der Komponenten zusammenzugeben und kurze Zeit stehen zu lassen, um die Produkte in quantitativer Ausbeute zu erhalten. Die Verbindungen fallen meist kristallin aus, sind aber sehr hygroskopisch, so daß sie an der Luft bald zerfließen. In Benzol, Äther, Tetrachlorkohlenstoff und andere Lösungsmittel mit geringer Dielektrizitätskonstante sind sie ihrem Salzcharakter entsprechend, unlöslich. Das Additionsprodukt mit $CSCl_2$ ist gelb, die übrigen sind farblos. Die Verbindungen mit $SOCl_2$, SO_2Cl_2, $CSCl_2$ und $COCl_2$ sind aufgebaut im Verhältnis 2 Antipyrin zu 1 Säurechlorid. Daraus muß der Schluß gezogen werden, daß beide Halogenatome inoid gebunden sind. Tatsächlich gibt auch die Lösung des $COCl_2$-Anlagerungsproduktes in wasserfreiem Aceton mit Natriumperchlorat im gleichen Lösungsmittel einen Niederschlag von Natriumchlorid, in solcher Menge wie es der Anwesenheit von 2 Chlorionen entspricht. Wir dürfen also den neuen Verbindungen folgende Konstitution zuschreiben:

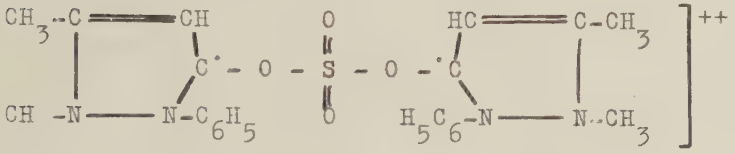




1) Knorr, Ann.293,42 (1897).



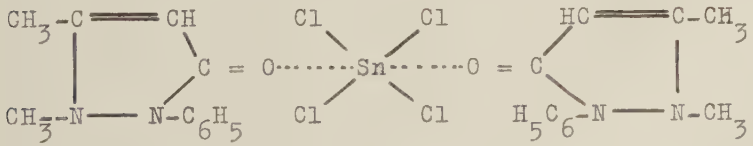
2 Cl⁻



2 Cl⁻

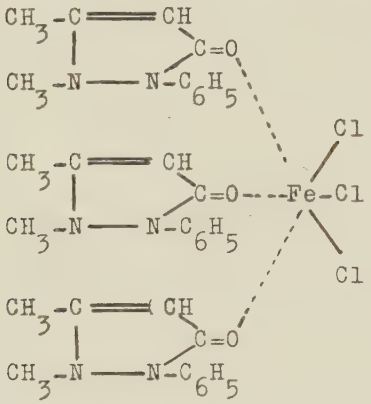
Eine abweichende Zusammensetzung zeigt das Additionsprodukt mit Acetylchlorid, nämlich 3 Antipyrin zu 2 Acetylchlorid.

Bei dieser großen Additionsfähigkeit des =C=O-Sauerstoffatoms im Antipyrin wird es verständlich, daß das Antipyrin sehr leicht die verschiedensten Metallsalze addiert und daß es sogar Komplexsalze zu liefern vermag, in denen es die Rolle der Wassermoleküle in den Aquosalzen übernimmt. Schon länger bekannt sind die Additionsprodukte mit Mercurichlorid, -bromid und -cyanid. Sie sind zusammengesetzt im Verhältnis 1:1.[1] Durch Zusammengeben einer Benzollösung von Zinntetrachlorid zu einer Benzollösung von Antipyrin erhielten wir eine farblose Additionsverbindung, die, der Koordinationszahl 6 des Sn entsprechend, die Zusammensetzung 2-Antipyrin-1-$SnCl_4$ zeigte:

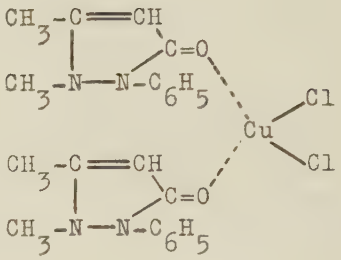


1) Schuyten, C. 1897 II 614. Bezüglich einiger weiterer Komplexe sei hingewiesen a. Bull. 3, 29, 202.

Recht interessant sind auch folgende Verbindungen:



orangegelbes Pulver
M.C.Schuyten
C.19o1 II 1362.



rubinrote Nadeln
M.C.Schuyten
C.1899 II 37.

Wie schon die ungewöhnliche Farbe zeigt, liegen hier wenigstens im festen Zustand, nichtionoide Anlagerungsprodukte vor, in wässeriger Lösung tritt unter Farbänderung Zerfall ein.

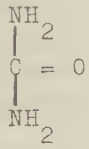
Einlagerungsverbindungen des Antipyrins sind in großer Zahl beschrieben. Besonders hingewiesen sei auf die von Wilke-Dörfurt [1] hergestellten Hexaantipyrinkomplexe der Perchlorate folgender Metalle:
$Mg^{\cdot\cdot}$, $Ca^{\cdot\cdot}$, $Sr^{\cdot\cdot}$, $Ba^{\cdot\cdot}$, $Zn^{\cdot\cdot}$, $Cd^{\cdot\cdot}$, $Pb^{\cdot\cdot}$, $Mn^{\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot}$, $Co^{\cdot\cdot}$, $Ni^{\cdot\cdot}$, $Al^{\cdot\cdot\cdot}$, $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$, $La^{\cdot\cdot\cdot}$. In all diesen Fällen bestätigt das Zentralatom die Koordinationszahl 6. Silberperchlorat gibt mit 3 Molen Antipyrin ein Komplexsalz. Das Silber bindet hier also 3 Liganden ähnlich wie bei den Ammoniakkomplexen bei tiefer Temperatur. Außer diesen Verbindungen sind noch eine große Zahl anderer Antipyrinkomplexe beschrieben worden, deren Zusammensetzung im festen Zustand aber vielfach nicht den üblichen Koordinationszahlen entsprechen. Es ist sehr wohl möglich, daß bei der Bildung fester Körper kristallographische Momente (z.B. Ausfüllung des Gitters) eine große Rolle spielen und zu scheinbar der Koordinationslehre widersprechenden Zusammensetzungen

1) Wilke-Dörfurt, Z.anorg.17o, 129.

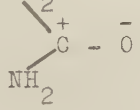
führen. Vielleicht erklärt sich auch so die merkwürdige Zusammensetzung der von uns erhaltenen Verbindung 4-Antipyrin-1-$AlBr_3$.

Da das Antipyrin Halogen und ähnliches an der Vinylengruppe addiert und dann in Substitutionsprodukte übergeht, dehnten wir die Untersuchung aus auf das Pyramidon, in dem ein substituierbares Wasserstoffatom nicht mehr enthalten ist. Wenn auch diese Störung somit beseitigt ist, so stellte es sich doch heraus, daß das Pyramidon für die vorliegende Untersuchung weniger geeignet ist als das Antipyrin. Die Additionsprodukte zeigten vielfach starke Neigung ölig zu bleiben. Überhaupt scheint die Fähigkeit zur Bildung definierter Addukte eher geringer zu sein als beim Antipyrin. Außerdem wird in manchen Fällen z.B. gegen Halogenalkyl und ähnliches die Additionsfähigkeit der Dimethylaminogruppe störend. Gefaßt werden Additionsprodukte mit Zinntetrachlorid (1:1), $AlBr_3$ (2:1), Phosgen (2:1), Thiophosgen (2:1). Es ist sehr wahrscheinlich, daß auch hier Addition am Carbonylsauerstoffatom stattgefunden hat. Bezüglich der Einzelheiten sei auf den experimentellen Teil verwiesen.

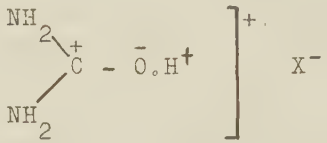
Eine Carbonylverbindung mit besonders stark positiviertem C-Atom ist der Harnstoff.



Während im Antipyrin ein positivierendes Auxochrom und eine Kombination eines positivierenden Auxochroms mit einem amphoteren Auxochrom auf das C-Atom einwirken, wirken hier zwei positivierende Auxochrome unmittelbar ein. Infolgedessen wird das C-Atom besonders leicht in den ionoiden Zustand übergehen können, d.h. es wird sehr leicht ein Elektron abgeben können. Demnach muß der Harnstoff schon nahezu Betaincharakter haben etwa im Sinne der Formel:



Zum mindesten muß ein starkes Dipolmoment in der =C=O-Gruppe vorhanden sein. Mit dieser Auffassung stimmt das physikalische und chemische Verhalten des Harnstoffs aufs beste überein. Seinem Betain- d.h. seinem Salzcharakter entsprechend ist Harnstoff in Äther, Benzol, und anderen Lösungsmitteln mit geringer Dielektrizitätskonstante sehr schwer löslich bis unlöslich, sehr leicht löslich dagegen in Wasser. In Lösungsmitteln mit mittelgroßer Dielektrizitätskonstante z.B. Äthyl- und Methylalkohol ist eine mittlere Löslichkeit vorhanden. Durch die starke Positivierung des C-Atoms hat das O-Atom ein sehr großes Additionsvermögen erhalten. So scheint es geradezu selbstverständlich, daß Harnstoff nur einsäurige Salze bildet im Sinne des Formelbildes:



Bisher war diese Tatsache immer als höchst auffällig und von jeder Regel abweichend aufgefaßt worden, und hatte zu komplizierten Betrachtungen über die Konstitution des Harnstoffs und seiner Salze Anlaß gegeben. Wie die Addition des Protons an dem O-Atom erfolgt, so werden auch Metallsalze unter Bildung von Anlagerungs- und sogar von wohldefinierten Einlagerungsverbindungen addiert. Es sei besonders hier hingewiesen auf folgende Reihe von Komplexsalzen: [1]

$[Ca\ (Harnst.)_6]^{++}J_2$ $[Al\ (Harnst.)_6]^{3+}\ X_3^-$

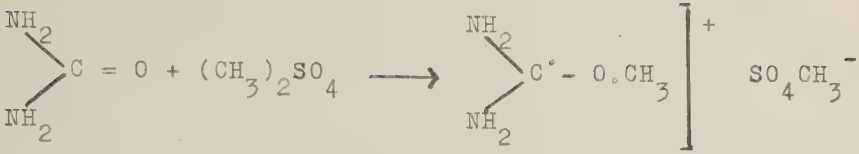
$[Ti\ (Harnst.)_6]^{+++}X_3$ $[V\ (Harnst.)_6]^{3+}\ X_3^-$

$[Cr\ (Harnst.)_6]^{3+}X_3^-$ $[Fe\ (Harnst.)_6]^{3+}\ X_3^-$

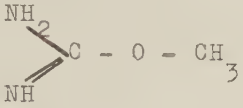
Harnstoff vermag sich sogar in Halogenalkyle einzulagern unter Bildung eines Salzes des sogenannten Iso-

1) Babieri, R.A.L. (5), 22 I 868
(5), 24 I 917.

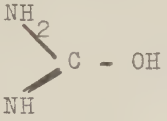
alkylharnstoffs:



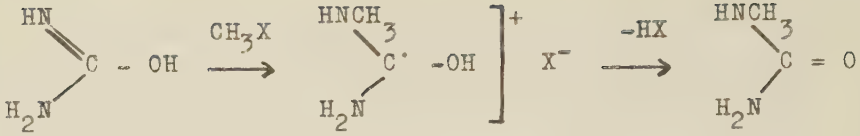
Das Säureabspaltungsprodukt:



leitet sich formal von einer tautomeren Form des Harnstoffs, vom Isoharnstoff



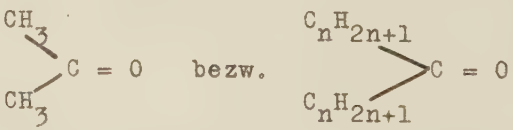
ab und es wurde deshalb schon die Vermutung ausgesprochen, daß der Harnstoff auch diese Konstitution besitzen könnte. Diese Annahme ist jedoch nicht zutreffend; denn im Isoharnstoff wäre nicht das O-Atom, sondern der Iminostickstoff die am stärksten additionsfähige Stelle. Der Sauerstoff trägt hier bereits zwei Liganden, wäre also wesentlich gesättigter als in der gewöhnlichen Harnstofform. Dagegen müßte der Iminostickstoff besonders additionsfähig sein, weil das C-Atom stark positiviert wäre durch eine Amino- und eine Hydroxylgruppe. Der Isoharnstoff müßte also noch wesentlich leichter als Harnstoff Alkylhalogenide und Dimethylsulfat, Säure und wahrscheinlich sogar Wasser unter Basenbildung addieren können, da koordinativ ungesättigter Stickstoff bekanntlich ganz allgemein leichter Säuren und Halogenalkyle addiert als koordinativ ungesättigter Sauerstoff. Die entstehenden Produkte wären aber dann Derivate der normalen Harnstofform:

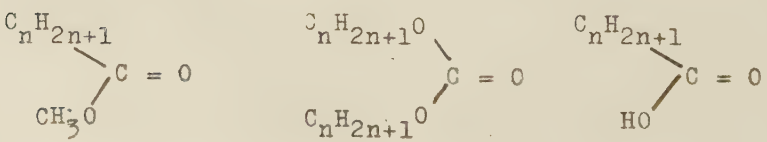


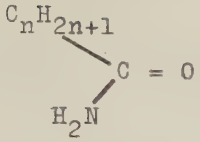
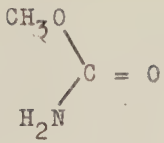
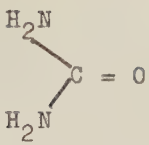
Tatsächlich reagieren auch die freien O-Alkyl-Äther des Isoharnstoffs in der angedeuteten Weise. Es sind Substanzen, welche leicht Halogenalkyl und Säure addieren, und zwar bilden sie sogar mit den schwächsten Säuren Salze; so ziehen sie an der Luft rasch Kohlensäure an und sogar die Luftfeuchtigkeit, wobei sie unter Bildung stark alkalischer Flüssigkeiten zerfließen. Im Gegensatz dazu ist Harnstoff eine wesentlich schwächere Base und die Bildung eines O-Alkylderivates aus Harnstoff ist nur erklärbar unter Zugrundelegung der normalen Harnstofform.

Das vorliegende Tatsachenmaterial zeigt zur Genüge, daß im Harnstoff durch die positivierende Wirkung der beiden Aminogruppen wirklich eine starke Steigerung der Additionsfähigkeit des Sauerstoffs eingetreten ist.

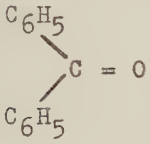
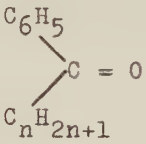
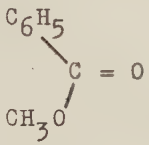
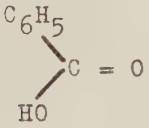
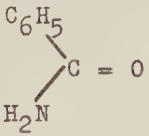
Man könnte die Untersuchungen noch weiter ausdehnen auf =C=O-Verbindungen, die durch andere Auxochrome positiviert sind und würde so leicht eine große Menge bereits bekannter Tatsachen deuten und systematisieren können, außerdem aber würde man auch zu manchen neuen Verbindungen gelangen. Fügen wir an die Carbonylgruppe die bekanntesten positivierenden Auxochrome, so gelangen wir zu folgenden Körperklassen:



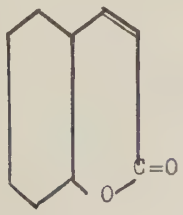
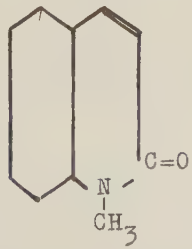
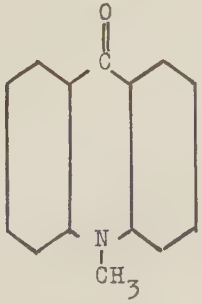


In großen Zügen muß die Neigung zu Bildung von nichtionoid-ionoiden Additionsprodukten und Komplexsalzen in dieser Reihe ansteigen. Zieht man noch die amphoteren Auxochrome hinzu,so erhalten wir folgende Grundtypen:

Additionsfähiger noch werden sein die Derivate dieser Verbindungen, welche positivierende Auxochrome im aromatischen Rest enthalten. Als amphotere Auxochrome kommen in Betracht auch noch Vinylengruppen wie z.B. im Benzalaceton, Zimmtsäureester, Dibenzalaceton und ihre auxochromhaltigen Abkömmlinge. Schließlich können die am Carbonyl-C-Atom befindlichen Gruppen durch einen Ringschluß miteinander verbunden sein wie z.B. im Cumarin, N-Methylchinolon oder in Xanthon- und Acridonderivaten [1].

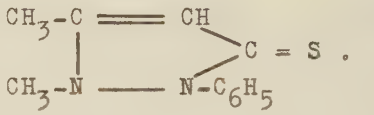




1) Vorversuche ergaben, daß das Tetramethyldiaminoxanthon sehr anlagerungsfähig ist (siehe exp.Teil.

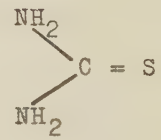
Die starke Additionsfähigkeit der =C=O-Gruppe dieser Verbindungen läßt sich jetzt schon durch zahlreiche Stoffe belegen. Mit zu berücksichtigen sind außerdem die Verbindungen , bei denen sich am C-Atom nur ein Auxochrom und ein H-Atom befinden, also die gesättigten und ungesättigten Aldehyde, Ameisensäure und ihre Ester, Formamid und schließlich der Formaldehyd selbst. Es würde jedoch den Rahmen dieser Untersuchung weit überschreiten, sollte auch nur eine systematische Darstellung des schon bekannten Tatsachenmaterials gegeben und auch nur die wichtigsten Lücken ausgefüllt werden.

Statt dessen soll nunmehr an einigen Thiocarbonylverbindungen gezeigt werden, daß auch hier mit zunehmender Positivierung des α-C-Atoms die Additionsfähigkeit des Schwefels gesteigert wird. Ausgewählt wurden die Schwefelanaloge zu den eben behandelten Carbonylverbindungen, nämlich das Michler'sche Thioketon I, das Thiopyrin und der Thioharnstoff III.

I



II

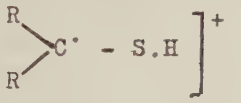


III

Beim Tetramethyldiaminobenzothiophenon ist das C-Atom ebenso stark positiviert wie im Michler'schen Keton. Ein Unterschied in der Additionsfähigkeit wird also ausschließlich bedingt sein durch die andersartige Additionsfähigkeit des S-Atoms. Schwefel verbindet sich bekanntlich sehr leicht mit Metallen, mit Halogenen und mit Sauerstoff sowie mit Halogenalkylen wie dies in der Bildung tertiärer Sulfoniumsalze zum Ausdruck kommt. Außerdem vereinigen sich die Schwefelatome leicht mit sich selbst; so geben bekanntlich Mercaptoverbindungen unter Abgabe von Wasserstoff Disulfide.

Es steht also zu erwarten, daß bei Thiocarbonylverbindungen manche nichtionoid-ionoide Additionsprodukte faßbar sein dürften, die in der Carbonylreihe nicht zu erhalten sind. Tetramethyldiaminobenzothio-

phenon addiert starke Säuren zuerst an der Thiocarbonylgruppe unter Bildung von Salzen des Typs:



1)

Allem Anschein nach sind diese Salze blau. Man beobachtet solche Salze z.B. beim Auflösen des Thioketons in sehr verdünnter Salzsäure oder beim Zusammenbringen mit Platinchlorwasserstoffsäure [1]. In wirklich reinem Zustand sind die Salze aber nicht gefaßt worden. Mit überschüssiger Säure bilden sich rote Salze unter partieller Ausschaltung der Auxochrome. Das blaue Monoperchlorat läßt sich beobachten, wenn man das Thioketon in wenig 7o %-iger Überchlorsäure löst und dann vorsichtig verdünnt bis die rote Farbe nach grünlichblau umgeschlagen ist. Das blaue Salz scheidet sich dann teilweise feinkörnig ab. Die Salze sind jedoch nicht rein, denn die sauren Lösungen riechen schon nach kurzer Zeit stark nach Schwefelwasserstoff. Daß in den blauen Salzen die Säure an der Thiocarbonylgruppe addiert ist, kann ihrer Farbe nach nicht zweifelhaft sein; denn die Addition an den Dimethylaminogruppen müßte zu Salze führen, die hellerfarbig sind als die Thioketone selbst.

Schon lange bekannt ist das Additionsprodukt von 1 Mol Jodmethyl an 1 Mol Thioketon [3]. - Die Addition erfolgt außerordentlich leicht schon bei gewöhnlicher Temperatur. Die Substanz bildet Kristalle mit metallisch-grünem Oberflächenglanz und löst sich in Alkohol oder Wasser mit intensiv blauer Farbe. O. Baither hatte die Verbindung als Ammoniumsalz aufgefaßt. W. Madelung [4] wies aber darauf hin, daß die Addition an der Thiocarbonylgruppe erfolgt sein müßte, denn das Präparat spaltet beim Erwärmen mit Säuren unter Bildung von Michlerschen Keton rasch Methylmercaptan ab. Schon beim Stehen

---

1) R bedeutet im Folgenden immer Dimethylaminophenylreste.

2) O. Baither, B.2o, 1734.

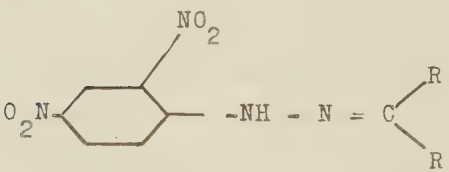
3) O. Baither, B.2o, 1736 (1887).

4) W. Madelung, J.pr.(2) 114, 1 ff.

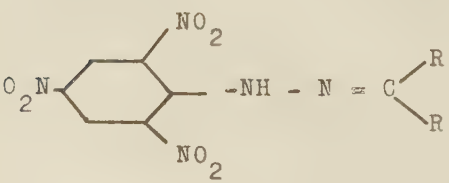
an der Luft macht sich deutlich der Geruch nach CH_3SH bemerkbar. Auch die Farbe wird nur bei dieser Konstitution verständlich. Ebensowerden andere Alkyljodide- und -bromide, ja sogar Benzylchlorid vom Thioketon unter Bildung analoger Farbsalze gebunden. Die allgemeine Formel dieser Salze ist nach dem Gesagten:

Wie wir feststellten, besitzt das Jodmethylat des Michler'schen Thioketons ein ganz hervorragendes Kondensationsvermögen. So genügt es, die alkoholische Lösung mit überschüssigem Phenylhydrazin zusammenzubringen, um innerhalb weniger Augenblicke das Phenylhydrazon des Michlerschen Ketons in gelben Kristallen zu erhalten. Unter den gleichen Bedingungen, allenfalls nach kurzem Erwärmen, entstand das 4-Nitro-, das 2,4-Dinitro- und das 2,4,6-Trinitrophenylhydrazon des Michlerschen Ketons. Das Phenylhydrazon war schon von H. Ziegler [1] 1887 beschrieben worden. Blaßgelbe Nadeln, Smp. 176-177 Grad. Die Nitrophenylhydrazone waren noch unbekannt. Die Verbindungen seien hier kurz beschrieben:

Rote Kristalle
Smp. 175.



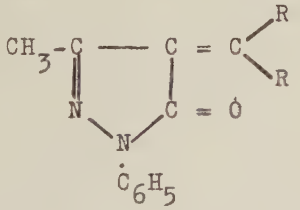
Violettrotes Kristallpulver Smp. 265



Schwarze Kristalle
Zers. 242.

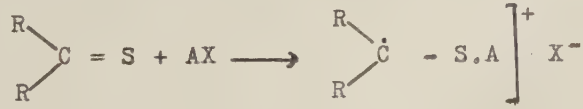
1) H. Ziegler. Ber. 2o, 1111.

Vorversuche ergaben, daß auch mit vielen primären und sekundären Aminen, außerdem mit Substanzen mit aktiven Methylengruppen leicht Kondensation eintritt z.B. Nitromethan, Acetylaceton, Acetessigester, Mallonester, Phenylmethylpyrazolon und Indandion. Näher untersucht haben wir lediglich die Kondensation mit Phenylmethylpyrazolon. Sie erfolgt mit alkoholischem Alkali bei Wasserbadtemperatur. Es entsteht so bequem und in guter Ausbeute das gleiche Produkt, welches von E. Bottke [1] aus dem Chlorid des Michlerschen Ketons und Phenylmethylpyrazolon erhalten worden war. Das neue Verfahren ist wesentlich bequemer und liefert ein reineres Produkt in besserer Ausbeute. Die Konstitution der Verbindung ist:



Intensiv rote Kristalle. Smp.269.

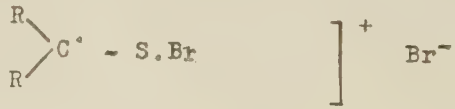
Die Anlagerung von Halogenalkyl ist eine Reaktion, die sich ganz allgemein schwieriger vollzieht als die Anlagerung von Säuren, Brom, Säurechloriden usw. Darum wird ein System, welches Halogenalkyl zu addieren vermag, auch eine ganze Reihe anderer Moleküle vom Typ AX addieren können. Dies gilt auch z.B. für Ammoniak und primäre Amine, die mit Säuren, Halogenen, Säurechloride, Diazoniumsalzen usw. viel rascher reagieren als mit Halogenalkyl (freilich spalten sich die primären Additionsprodukte vielfach leicht auf unter Abgabe von HX). Infolgedessen war zu erwarten, daß auch das Michlersche Thioketon eine ganze Reihe von Verbindungen des Typs AX nichtionoid-ionoid zu addieren vermöchte:



1) E.Bottke. Diss. Bonn 1932.

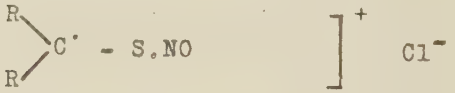
Tatsächlich gelang es auch folgende interessante Verbindungen zu isolieren und durch Analysen und Reaktionen ihre Konstitution zu bestätigen:

Mit Br_2:

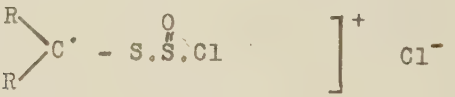


BrCN:

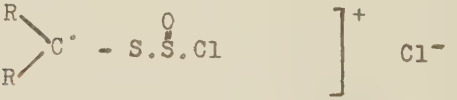
NOCl:



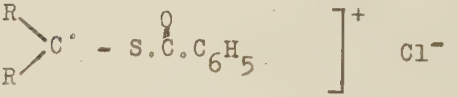
$SOCl_2$



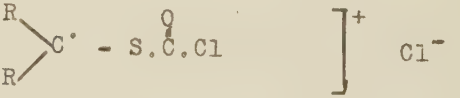
SO_2Cl_2:



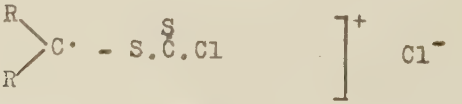
C_6H_5COCl:



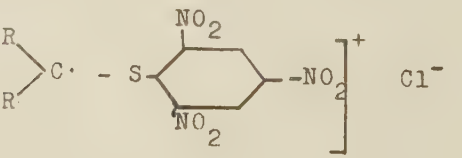
$COCl_2$:



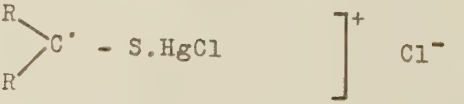
$CSCl_2$:

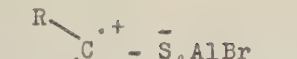


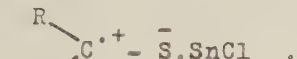
Pikrylchlorid:



$HgCl_2$:



Mit $AlBr_3$:  .

$SnCl_4$:  .

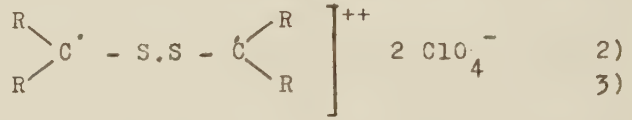
Die Verbindungen wurden durchweg durch Zusammengeben der Komponenten in Benzol bei gewöhnlicher Temperatur hergestellt. Sie zeigen in ihrem physikalischen Charakter Salznatur insofern, als sie in Benzol, Äther, Ligroin und Tetrachlorkohlenstoff unlöslich, dagegen einigermaßen löslich sind in Chloroform, Alkohol, Aceton, viele sogar in Wasser. In den meisten Fällen ist die Lösungsfarbe ein intensives Blau, verschiedentlich auch Blaugrün oder Grün. Schon allein die tiefe Farbe zeigt, daß die Verbindung den Carbeniumchromophor enthalten müssen, d.h. daß nichtionoid-ionoide Addition erfolgt ist. In allen Fällen, in denen die wässrige oder acetonische Lösung hinreichend beständig war, gelang es auch das Halogenion durch doppelten Umsatz mit Natriumperchlorat oder Silbernitrat nachzuweisen.

Die Additionsprodukte von Tertramethyldiaminothiobenzophenon mit Brom hatte schon O.Baither [1] in Eisessiglösung dargestellt. Das Produkt war ein blauschwarzes Pulver, das sich in Wasser mit tief dunkelvioletter Farbe, in conc. Schwefelsäure fuchsinrot löste. Die Analyse ergab 6o,13 % Br.- Baither hielt die Substanz für schwefelfrei. Unser Produkt, das aus einer benzolischen Lösung des Thioketons auf Zusatz einer Lösung von Br_2 in Tetrachlorkohlenstoff ausfällt, löst sich in Wasser mit tiefblauer Farbe in conc. Schwefelsäure rot. Die Analyse ergab 36,1% Br. Für eine Verbindung 1 Thioketon : 2 Brom berechnet sich 36,o4 % Br. Bei Anwendung eines Bromüberschusses erhält man bromreichere, aber offensichtlich uneinheitliche, teilweise zersetzte Produkte. Ein derartiges Gemenge dürfte Baither vorgelegen haben.

---

1) O.Baither, B.2o, 1734 (1887).

An dieser Stelle sei auf eine sehr interessante Verbindung hingewiesen, welche W. Madelung[1] beschreibt. Bei der Einwirkung der Lösung von Ferrichlorid in Alkohol auf eine solche des Thioketons im gleichen Lösungsmittel fällt ein feinkörniger Niederschlag aus, der sich in Wasser mit intensiv blauvioletter Farbe löst. Aus dieser Lösung fällt mit Überchlorsäure ein Perchlorat in mikroskopischen Kriställchen aus, in welchen der Analyse nach auf 1 Thioketon 1 Perchloration kommt. W. Madelung schreibt wohl mit Recht diesem Farbsalz folgende Konstitution zu [2]:



2)
3)

Das Additionsprodukt mit Bromcyan löst sich in Wasser und Alkohol mit grüner Farbe. Beim doppelten Umsatz der wässrigen Lösung mit Natriumperchlorat fällt sofort das entsprechende, unlösliche Perchlorat aus. Beide Verbindungen sind Rhodanatocarbeniumsalze. Das Nitrosylchloridanlagerungsprodukt löst sich in Wasser mit tiefblauer Farbe. Auch hier findet mit Natriumperchlorat augenblicklich ein quantitativer, doppelter Umsatz statt. Das tiefblaue Perchlorat fällt aus und in der Lösung lassen sich die Chlorionen nachweisen. Bemerkenswert ist, daß das Perchlorat auch auf folgendem einfachen Wege erhalten werden kann. Man löst das Thioketon in starker Salzsäure und gibt, wie beim Diazotieren eines Amins, unter Kühlung die berechnete Menge Natriumnitrit zu. Sodann stumpft man die Säure ab und versetzt mit einer Natriumperchlorat-Lösung. Das Nitrosoperchlorat fällt dann in tief dunklen Flokken aus.

Die wässrige Lösung des Thionylchloridanlagerungsproduktes ist blau. Auch hier entsteht mit Natrium - perchlorat ein unlöslicher, blauer Niederschlag. Die Analyse zeigt, daß Addition im Verhältnis 1:1 erfolgt

---

1) W. Madelung, Jr.pr. (2) 114, S.27 und 55 (1926).

2) Analoge Verbindungen wurden auch beim Thioharnstoff beobachtet.

3) Formulierung nach Dilthey-Wizinger. Die Schreibweise von Madelung ist sehr ähnlich.

ist. Am Carbeniumchromophor muß sich zunächst die Gruppe -S.SO-Cl befinden. In wässriger Lösung wird freilich sehr bald durch Hydrolyse auch das zweite Chlor ionoid abgespalten.

Ganz ähnlich verhält sich das Additionsprodukt mit Sulfurylchlorid. Es wurde allerdings nicht ganz rein erhalten und zeigte stets einen etwas zu hohen Chlorgehalt. Doch läßt die Analyse keinen Zweifel, daß die Anlagerung im Verhältnis 1:1 erfolgt ist.

Das Additionsprodukt mit Benzoylchlorid wurde bereits von O. Baither[1] beschrieben als metallisch grünglänzende, kristalline Substanz, die sich in Wasser mit grüner Farbe löst. Er vereinigte die Komponenten in Schwefelkohlenstofflösung.

Unter den gleichen Bedingungen erhielt er auch eine Verbindung mit Acetylchlorid, welche braunrote Kriställchen bildet. Wir erhielten das gleiche Produkt, aber wie die Analyse zeigt, im reineren Zustande beim Arbeiten in Benzol. Auffallend ist, daß diese Verbindung sich in Alkohol mit orangeroter, in den übrigen Lösungsmitteln mit ähnlicher Farbe löst. Diese Farberscheinung zeigt, daß die Acetylgruppe sich nicht am S-Atom befindet, weil sonst blau bis grün zu erwarten wäre. Man muß also annehmen, daß die Addition an den Dimethylaminogruppen erfolgte. Dafür spricht auch die Tatsache, daß beim Anblasen der braunroten Kristalle mit Br_2-Dampf ein dunkles Produkt entsteht, das sich in Wasser mit tiefblauer Farbe löst.

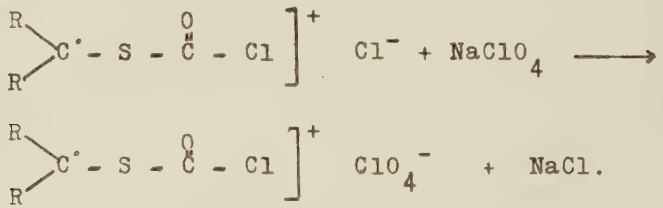
Im Jahre 1910 untersuchten F. Straus und R. Bormann die Einwirkung von $COCl_2$ auf das Michler'sche Thioketon. Sie erhielten dabei ein blaues Produkt, in dem sie keinen Schwefel nachweisen konnten und das sie deshalb für das Chlorid des Michler'schen Ketons hielten. Phosgen bildet bekanntlich mit Michlers Keton unter CO_2-Abspaltung das blaue Ketonchlorid. Entsprechend könnte hier Abspaltung von Kohlenoxysulfid stattgefunden haben. Die Analysenzahlen stimmen zwar nicht auf das Dichlorid, kommen aber den berechneten Werten einigermaßen nahe.

---

1) O. Baither, B. 20, 3293 (1887).

(Ber.für das Dichlorid:
63,13 % C, 6,23 % H, 8,68 % N, 21,94 % Cl.
Gef. :6o,26 % C, 6,75 % H, 9,o7 % N, 2o,36 % Cl.)
6o,58 % 6,77 %)

Die C-Werte sind also zu niedrig, der Cl-Wert ebenfalls. Wir versetzten die benzolische Lösung des Thioketons vorsichtig mit einer Toluollösung von Phosgen. Ein tiefblauer Niederschlag mit goldgelbem Oberflächenglanz schied sich aus. Für ein Additionsprodukt 1 Thioketon + 1 Phosgen berechnen sich 18,54 %.Cl. Wir fanden bei einem Präparat 18,9 %, bei einem anderen 19,4 % Chlor. In Wasser löst sich die Verbindung mit tiefblauer Farbe. Die frische Lösung gibt mit Natriumperchlorat einen tiefblauen Niederschlag, im farblosen Filtrat ist Natriumchlorid enthalten, und zwar nur wenig mehr als einem ionoiden Chloratom entspricht.
Dem Umsatz



würden 9.27 % Cl entsprechen, gefunden wurden 9,67 %. Bei längerem Stehen zersetzt sich das Anlagerungsprodukt unter Verfärbung. Es ist sehr wohl möglich, daß das Präparat von Straus und Bormann beim Stehen teilweise in das Ketonchlorid übergegangen ist. Die Tatsache, daß die genannten Autoren in ihren Präparaten keinen Schwefel nachweisen konnten, wurde auch von uns beobachtet und zwar nicht nur an dem Phosgenanlagerungsprodukt,sondern auch an anderen z.B. am Bromadditionsprodukt und dem weiter unten beschriebenen $SnCl_4$-Anlagerungsprodukt. Selbst beim Erhitzen mit rauchender Salpetersäure im Bombenrohr auf 18o Gr wurde keine Schwefelsäure gefunden. Diese merkwürdige Angelegenheit bedarf noch der näheren Aufklärung. Dabei wurde in den genannten Produkten die Anwesenheit des Schwefels dadurch indirekt nachgewiesen, daß die Substanzen beim Erhitzen mit Soda wenigstens teilweise unter Rückbildung des leicht erkenntlichen Thioketons zer-

fallen. Ergänzend sei bemerkt, daß es auch O.Baither nicht gelungen ist, im platinchlorwasserstoffsauren Salz des Michler'schen Thioketons den Schwefel nachzuweisen. Das Anlagerungsprodukt mit Thiophosgen ist bereits von O.Baither [1] nachgewiesen worden. Er erhielt es aus einer CS_2-Lösung als eine sehr zersetzliche, metallischgrünglänzende Kristallmasse , die sich anfangs in Wasser mit tiefblauer Farbe löst. Unser aus Benzol erhaltenes Produkt war wesentlich reiner; für die Verbindung 1 Thioketon + 1 Thiophosgen berechnen sich 17,8 % Cl. Baither fand 15,3 und 16,7 % Chlor. Unser Produkt enthielt 17,44 % Cl.

Das den Säurechloriden in seinem ganzen Verhalten nahestehende Pikrylchlorid addiert sich ebenfalls mit Leichtigkeit an das Michlersche Thioketon. Beim Zusammengeben der Komponenten in Benzol fällt sofort das Anlagerungsprodukt als fast schwarzes, mikrokristallines Pulver mit grünem Oberflächenglanz aus. In Wasser löst sich die Verbindung mit schöner tiefblauer Farbe auf und mit Natriumperchlorat fällt das entsprechende Perchlorat augenblicklich aus. Es kann also kein Zweifel bestehen,daß nichtionoid-ionoide Anlagerung stattgefunden hat.

Außer den bisher besprochenen Additionsprodukten wurden auch noch Anlagerungsverbindungen mit $AlBr_3$ und $SnCl_4$ erhalten. Die Analysen zeigen, daß in beiden Fällen auf ein Thioketon 1 Mol Metallhalogenid kommt. Die tiefe Farbe erklärt sich daraus, daß durch die Addition des Metallhalogenids an das Schwefelatom die Thiocarbonylgruppe so stark induziert wird, daß der Carbeniumchromophor entsteht, wie dies bei den halochromen Additionsprodukten von $SnCl_4$ an Ketone auch der Fall ist. Auch ein blaues Anlagerungsprodukt mit Mercurichlorid wurde beobachtet.

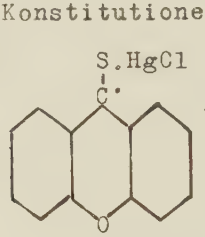
In diesem Zusammenhang sei hingewiesen auf eine interessante Arbeit von A.Schönberg und Th.Stolpp, [2] in der einige Additionsprodukte von Quecksilberhalogeniden und Silbersalzen an Thioketone beschrieben werden. Die beiden Forscher fassen die Addukte auf als

---

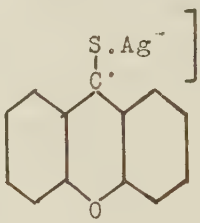
1) O.Baither, B.2o, 1734.

2) A.Schönberg u. Th.Stolpp, B.63, 31o2 ff (32)

Salze, z.B. erteilen sie den Verbindungen aus Quecksilberchlorid oder Silberperchlorat mit Xanthion folgende Konstitutionen [1]:



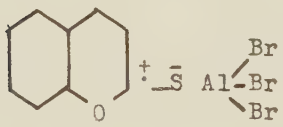
orange

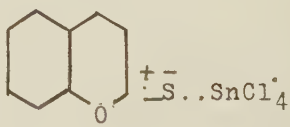


blutrot

Sie nähern sich also schon sehr unseren Anschauungen.

In der Literatur verstreut finden sich eine ganze Reihe von Additionsprodukten von Säuren, Halogenalkyl und vor allem Metallsalzen an Thiocarbonylverbindungen beschrieben, doch fehlt es bis jetzt an einer Zusammenfassung unter einem einheitlichen, theoretischen Gesichtspunkte. So addiert das Thiocumarin besonders gut. Bekannt sind bis jetzt ein Jod- und ein Quecksilberchloridadditionsprodukt. Wir isolierten eine Verbindung mit $AlBr_3$ und mit $SnCl_4$: [2]





Erwähnt seien fernerhin einige Untersuchungen von A. Michaelis und A. Holken [3] über das N-Methyl-α,α'-Dimethyl-γ-Thiopyridon und einige verwandte Substanzen. Dieses Thiopyridon ist aufzufassen als ein ungesättigtes Thioketon mit Ringschluß durch $N\text{-}CH_3$, der bekanntlich sehr stark positivierend wirkt. Entsprechend bildet diese Verbindung schon ein sehr beständiges salzsaures Salz (I), das erst bei tagelangem

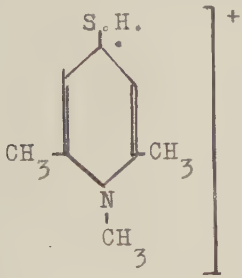
---

1) Schreibweise nach Dilthey-Wizinger.

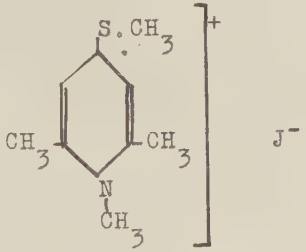
2) Siehe auch H.Simonis, "Die Cumarine". Ferner H. Simonis und A. Elias, B.49,1116, (1916).

3) A.Michaelis und A.Holken Ann.331, 145 ff. 1904.

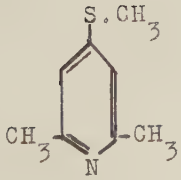
Kochen zum entsprechenden Pyridon hydrolysiert. Jodmethyl wird bei gewöhnlicher Temperatur sofort unter lebhafter Wärmeentwicklung addiert (II). Die Methylgruppe haftet so fest am Schwefel, daß beim Erhitzen die Methylgruppe vom Stickstoffatom abgespalten wird und das Pyridinderivat III entsteht. Mit Chlor in wässriger Lösung werden 3 O-Atome am Schwefel aufgenommen und es entsteht das innere Salz einer Sulfonsäure, also ein recht interessanter Typ von Betainen IV.



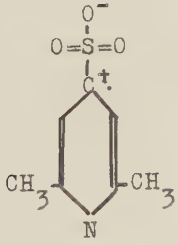
I



II

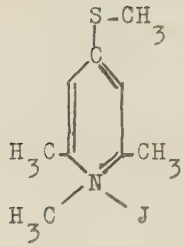


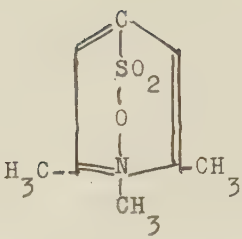
III



IV

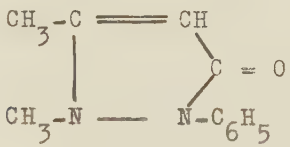
Michaelis und Hölken fassen, den Anschauungen der damaligen Zeit entsprechend, die Verbindungen als Ammoniumsalze auf:



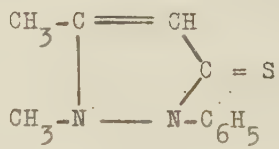


Mit SO_2 gibt das Thiopyridon - derivat ein gelbes, kristallines Addukt, welches an der Luft allmählich das SO_2 wieder verliert. Auch vom entsprechenden Selenopyridon, ferner vom N-Methyl- α - Methyl - γ- Thiopyridon und Selenopyridon werden beständige Säure- und Halogenalkylanlagerungsprodukte beschrieben. Es steht zu erwarten, daß diese Verbindungen auch mit vielen anderen Addenden AX stabile nichtionoid-ionoide Anlagerungsverbindungen liefern. Doch sollte in unserer mehr vorbereitenden Untersuchung nur die Analoga des Michler'schen Ketons, des Antipyrins und des Harnstoffs näher ins Auge gefaßt werden.

Das Schwefel-Analogon zum Antipyrin ist das Thiopyrin:



Antipyrin

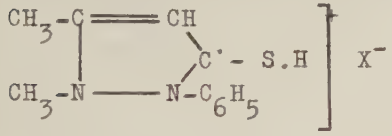


Thiopyrin.

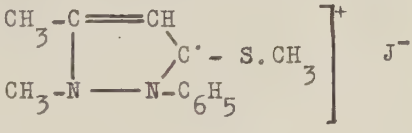
Infolge der starken Positivierung des Carbonyl-C-Atoms im Antipyrin waren aus diesem leichter Additionsprodukte erhältlich als aus dem Michlerschen Keton. Da nun das Michler'sche Thioketon wesentlich besser addiert als das Michler'sche Keton, so liegt es auf der Hand, daß das Thiopyrin ganz besonders leicht die verschiedensten Stoffe unter Bildung von Carbeniumsalzen addieren muß. Tatsächlich hat auch Michaelis bereits eine ganze Reihe sehr schöner Produkte gefaßt. Freilich mußte er der damaligen Auffassung der Verbindung als Ammoniumsalz, zu Konstitutionsformeln gelangen, welche das eigentliche Problem übersehen ließen. Die gleiche

bedauerliche Wirkung hat die Ammoniumsalzformel und die damit zusammenhängende Chinonammoniumsalzformel auf verschiedenen anderen Gebieten gehabt z.B. in der Chemie der Polymethinfarbstoffe und auf dem Gebiete der Beziehungen zwischen Konstitution und Farbe.

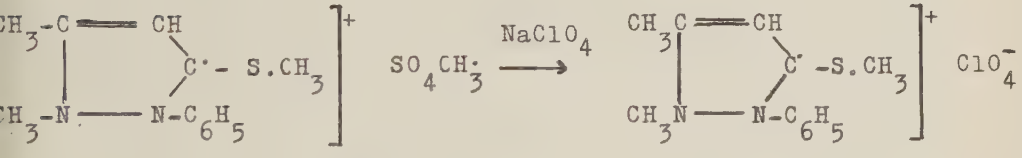
Thiopyrin addiert sehr leicht Säuren I [1], Jodmethyl II [2], Dimethylsulfat III und viele andere Halogenalkyle u.a. Benzylchlorid, Methylenjodid IV und Äthylenbromid. Michaelis beschreibt [3] das salzsaure Salz, das Bisulfat, sowie die neutralen Salze der Platinchlorwasserstoffsäure und der Goldchlorwasserstoffsäure. Die Addition von Jodmethyl erfolgt außerordentlich leicht. Wie wir feststellten, wird auch Dimethyl-



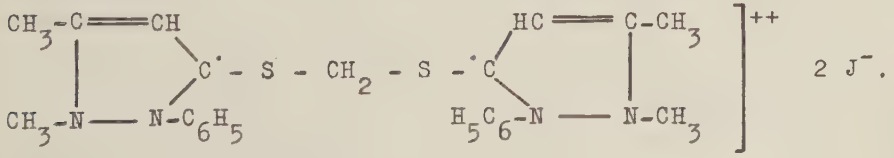
I



II



III

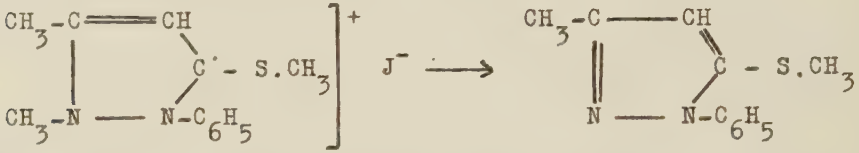


IV.

sulfat glatt addiert. Das Additionsprodukt setzt sich in wässriger Lösung mit $NaClO_4$ zu entsprechendem Perchlorat um. Das Jodmethylat zerfällt beim Erhitzen mit Alkali in Antipyrin, Natriumjodid u nd Methylmercaptan. Damit ist nachgewiesen, daß die Methylgruppe sich am

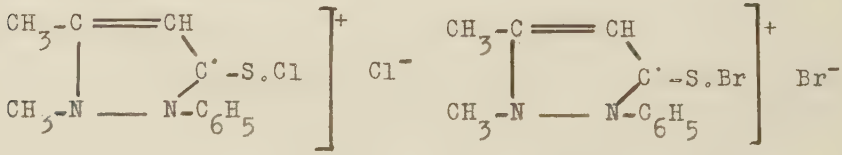
1) A. Michaelis, Ann. 32o, S.1o.
2) l.c. S.13 und Ann.331, 197 ff.
3) Ann.32o, S.1o.

Schwefel angelagert hat. Während das Jodmethylat des Antipyrins beim Erhitzen in seine Komponente zerfällt, gibt das Jodmethylat des Thiopyrins 1-Phenyl-3-methyl-5-thiomethylpyrazol [1].



Dadurch kommt zum Ausdruck, daß im Jodmethylat des Thiopyrins das Methyl am Schwefel fester haftet als die Methylgruppe am N-Atom, während beim Jodmethylat des Antipyrins die Methylgruppe am O-Atom schwächer haftet als die Methylgruppe am N-Atom.

Halogene bilden mit Antipyrin Substitutionsprodukte in 4-Stellung, d.h. es findet zunächst Addition an der Äthylengruppe statt. Beim Thiopyrin dagegen ist die Addition an der Thiocarbonylgruppe so sehr bevorzugt, daß C-Substitutionsprodukte durch direkte Einwirkung von Halogen noch nicht erhalten worden sind. Dagegen sind das Dichlorid und das Dibromid leicht zu fassen, wenn man die Komponenten in trockenem Chloroform zusammenbringt:



Thiopyrindichlorid
goldgelbe Kristalle.

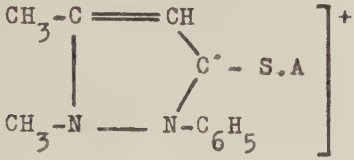
Thiopyrindibromid
orangegelbes Pulver.

Beide Stoffe sind in Alkohol sehr leicht löslich, unlöslich dagegen in Äther, Benzol u.ä. Sie verhalten sich durchaus wie richtige Salze. Mit Alkali erhält man einen Teil des Thiopyrins zurück, während ein anderer Teil aufoxydiert wird.

Sehr glatt werden auch Säurechloride an die Thiocarbonylgruppe angelagert. Michaelis (l.c.S.16) be-

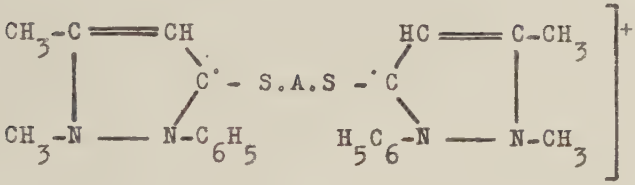
1) c.S.25

schreibt das Chlorbenzoylat. Wir stellten dar, das Additionsprodukt mit Acetylchlorid, Bromcyan, Phosgen, Thiophosgen und Thionylchlorid, die alle normal zusammengesetzt sind gemäß den allgemeinen Formeln:



X^- $A = CH_3CO-,\ CN-.$

bezw.



$2\ X^-$

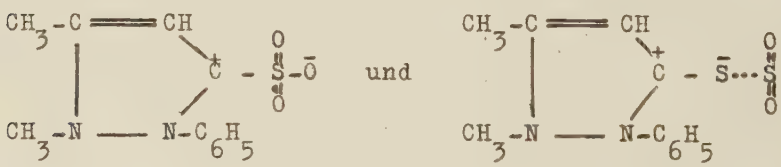
$A = CO=,\quad C=S=\quad$ oder $\quad SO=.$

Nicht ohne weiteres klar zu deuten ist die Konstitution der Additionsprodukte mit Nitrosylchlorid und Pikrylchlorid, die im Verhältnis 3 Thiopyrin zu 2 Chlorverbindungen zusammengesetzt sind. Die Anlagerungsprodukte mit $SnCl_4$ und $AlBr_3$ ergaben keine einheitlichen Analysenresultate. Das Anlagerungsprodukt mit Mercurichlorid besitzt die Zusammensetzung 1 Thiopyrin zu 1 $HgCl_2$ (l.c.S.12).

Michaelis beschreibt in seiner mehrfach zitierten Arbeit eine Komplexverbindung 1 Thiopyrin-1-Silbernitrat-1-H_2O, die sich aus der wässrigen Lösung der Komponenten in langen, weißen Kristallen ausscheidet. Es war zu vermuten, daß das Silberion in dieser Verbindung am Schwefel addiert ist. Läßt man im Apparat für die potentiometrische Titration eine wässrige $AgNO_3$-Lösung zu einer ebensolchen Lösung von Thiopyrin fließen, so tritt zunächst kein Ausschlag des Ampèremeters ein, ein Zeichen, daß bei hinreichendem Thiopyrinüberschuß alles Silber komplex gebunden wird. Fügt man zu einer solchen Lösung HCl hinzu, so tritt kein Niederschlag auf. Erst auf Zusatz größerer Mengen $AgNO_3$ bildet sich ein weißer Niederschlag.

Daraus folgt, daß Thiopyrin Silberchlorid lösen muß. Tatsächlich lösen sich Silberchlorid-bromid und -jodid in wässriger Thiopyrinlösung auf und zwar braucht man 2 Mole Thiopyrin, um 1 Mol Silberhalogenid zu lösen. Dies deutet auf die Existenz einer Verbindung 2-Thiopyrin-1-AgX hin. In einer solchen Lösung lassen sich Ag-Ionen durch Natriumchlorid nicht mehr nachweisen. Auf Zusatz starker Salpetersäure wird diesem Komplexsalz ein Teil des Thiopyrins entzogen und man erhält einen weißen, kristallinen, schwerlöslichen Niederschlag der Zusammensetzung 3-Thiopyrin-2-AgX. Gibt man zur Lösung des Silbernitratkomplexes Kaliumbromid hinzu, so fällt ein Niederschlag der Zusammensetzung 1-Thiopyrin-1-Silberbromid aus. Leicht löslich sind somit nur die Verbindung 1-Thiopyrin-1-AgX. Ob die Kristalle der Zusammensetzung 3:2 als einheitliche Verbindung aufgefaßt werden sollen oder aber als Mischkristalle von einem Mol der Verbindung 1:1 und einem Mol der Verbindung 2:1 sei dahingestellt.

Besonders beachtenswert sind noch zwei Verbindungen, die Michaelis beschreibt und denen wir heute folgende Konstitution zuschreiben müssen:



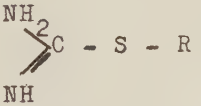
I II

Verbindung I entsteht aus Thiopyrin durch Behandeln mit den verschiedensten Oxydationsmitteln oder aber durch Umsatz von Antipyrinchlorid mit Natriumsulfit. Dieser Umsatz beweist die angegebene Konstitution. Die Verbindung kristallisiert mit 1 Mol H_2O, das durch Erwärmen leicht entfernt werden kann. Starke Säuren werden unter Salzbildung addiert, doch hydrolysieren diese Produkte außerordentlich leicht. Gegen Alkali ist die Verbindung völlig indifferent. Sie ist also als interessanter Typ eines Sulfobetains aufzufassen. Die Verbindung II entsteht beim Einleiten von SO_2 in eine wässrige Thiopyrinlösung als gelber, kristalliner Nie-

derschlag. Sie löst sich leicht in Wasser und in Alkohol, schwer in wässriger schwefliger Säure. Die Existenz dieser Verbindung regt dazu an , die Additionsfähigkeit einseitig positivierter, ungesättigter Systeme wie Äthylene, Ketone, Imide, Nitrosokörper, Azokörper für SO_2 zu untersuchen.

Das Thiopyrin addiert, wie eben gezeigt wurde, an der Thiocarbonylgruppe wesentlich leichter als das Antipyrin an der Carbonylgruppe. Es ist deshalb zu erwarten, daß der Thioharnstoff leichter addieren wird als der Harnstoff. Dies ist auch in der Tat der Fall. Daher ist es auch nicht verwunderlich, daß die verschiedensten Additionsprodukte des Thioharnstoffs schon beschrieben wurden, so daß die Beschaffung von neuem experimentellen Material sich zunächst erübrigte. Wir können uns darauf beschränken, an dieser Stelle die wichtigsten Verbindungstypen zusammenzustellen und im Sinne der hier vertretenen Anschauungen zu deuten. Thioharnstoff bildet mit den verschiedensten Säuren recht beständige Salze, wobei das Proton vom S-Atom aufgenommen wird. Er lagert mit größter Leichtigkeit Alkylhalogenide, Äthylenbromid, Methylenjodid, Benzylchlorid, Dimethylsulfat, Methylnitrat, α-Halogencarbonsäureester und viele andere Halogenverbindungen an. Immer tritt dabei der Alkylrest usw. an das S-Atom, während das Halogenatom abdissoziiert. Die ionoide Natur ist durch zahlreiche doppelte Umsetzungen außer Zweifel gestellt.

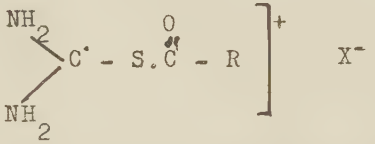
Beim Behandeln mit feuchtem Silberoxyd entstehen S-Alkylisothioharnstoffe:



In diesen Isothioharnstoffderivaten ist das C-Atom positiviert durch eine Aminogruppe und die Gruppe -S-R. Infolgedessen ist das N-Atom der Iminogruppe derartig additionsfähig geworden, daß es nur ausnahmsweise gelungen ist , die Isothioharnstoffderivate selbst zu fassen. Meistens erhält man ihre Wasseradditionsprodukte, welche den Charakter starker Basen besitzen.

Über die Frage der Konstitution des Thioharnstoffs gilt daher das gleiche wie bei der Frage nach der Konstitution des Harnstoffs und es sei deshalb auf die dortigen Ausführungen verwiesen. Behandelt man Thioharnstoffalkylhalogenide energisch mit wässrigem Alkali, so tritt schließlich Hydrolyse ein unter Bildung von Mercaptanen. Diese Methode ist sogar das beste Verfahren zur Darstellung von einwertigen und, wie H.Rheinboldt und H.J.Antweiler zeigten, auch von zweiwertigen Mercaptanen [1] (Dithioglykole).

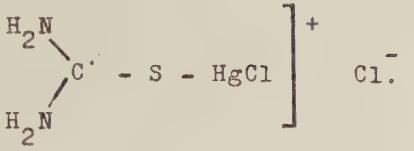
Auch zahlreiche salzartige Additionsprodukte mit Säurehalogeniden, wie z.B. mit Acetylchlorid, Benzoylchlorid u.a.m. sind bekannt geworden. Es würde zu weit führen, diese Produkte im einzelnen auch nur aufzuzählen. Ihren Reaktionen nach besitzen sie die erwartete Konstitution:



Mit Metallsalzen gibt Thioharnstoff außerordentlich zahlreiche Komplexverbindungen, die den Harnstoffkomplexsalzen bezw. den Aquosalzen an die Seite zu stellen sind. Es sei hier nur auf die ausführliche Zusammenstellung in P.Pfeiffer's "Organische Molekülverbindungen" hingewiesen. Besonders hervorgehoben seien die Komplexsalze mit Silbernitrat und Silberhalogeniden: Mit Silbernitrat vereinigt sich Thioharnstoff sowohl im Verhältnis 1 Thioharnstoff : 1 $AgNO_3$ als auch im Verhältnis 3 Thioharnstoff : 1 $AgNO_3$, mit AgCl und AgBr im Verhältnis 2 Thioharnstoff : 1 AgX. Thioharnstoff verhält sich also ganz ähnlich wie das Thiopyrin und es kann keinem Zweifel unterliegen, daß das Silberatom unmittelbar vom S-Atom gebunden wird. Interesse verdient auch das Komplexsalz 1-$HgCl_2$-1-Thioharnstoff. Wie Prafulla Chandra Ray feststellte, dissoziiert es in Lösung in 2 Ionen, und zwar erreicht der Dissoziationsgrad denjenigen des Ammoniumchlorids. Es kann somit kein Zweifel bestehen, daß die Verbindung

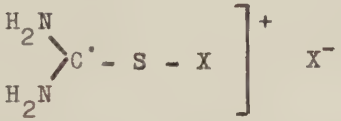
1) H.J.Antweiler, Dissertation Bonn 1935.

die Konstitution besitzt:

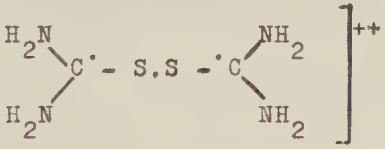


1)

Merkwürdig sind die Additionsprodukte mit Halogen. Die Verbindungen des Typs

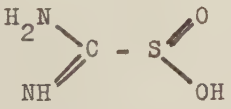


sind noch nicht bekannt. Dagegen beschreibt Alphonse Werner [2] Verbindungen, welche auf ein Molekül Thioharnstoff ein Atom Halogen enthalten. A. Werner wies nach, daß diesen Stoffen folgende Konstitution zukommt:



3)

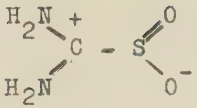
Die Verbindungen entsprechen dem violetten Farbstoff, den W. Madelung aus Michler'schem Thioketon und Ferrichlorid erhielt (siehe oben). Behandelt man Thioharnstoff unter geeigneten Bedingungen mit Wasserstoffsuperoxyd, so nimmt er 2 O-Atome auf und es entsteht eine Verbindung, welche nach B. Barnett [4] aufzufassen ist als eine Aminoiminomethansulfinsäure:



d.h. im Sinne der neueren Anschauungen als Betain einer Sulfinsäure:

---

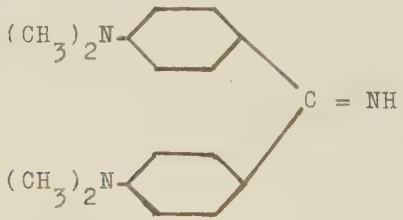
1) Prafulla Chandra Ray Soc. 115, II 877.
2) Soc. 101, 2166.
3) Neue Schreibweise
4) Soc. 97, 63 (1910).



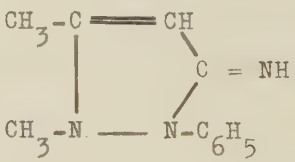
Die Verbindung nimmt bei weiterer Oxydation Sauerstoff auf, doch ist es noch nicht gelungen, das entsprechende Sulfosäurebetain zu fassen wie es beim Thiopyrin möglich war. Wie das Thiopyrin, so addiert auch der Thioharnstoff schweflige Säure. A. Korezynski und M. Giebocka erhielten durch Überleiten von SO_2 über festen Thioharnstoff eine Verbindung 2-Thioharnstoff-1-SO_2.

Aus dem Gesagten geht einwandfrei hervor, daß im besten Einklang mit der eingangs entwickelten Anschauung der Thioharnstoff das Thiopyrin an Additionsfähigkeit noch übertrifft.

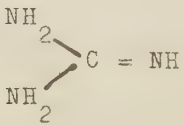
Bekanntlich addieren Amine und Imide Säuren und Halogenalkyle leicht zu recht beständigen Salzen, während Alkohole und Carbonylverbindungen entweder überhaupt nicht addieren oder nur recht unbeständige Addukte liefern; es sei denn, daß, wie oben gesagt wurde, das Carbonyl-C-Atom stark positiviert ist. Demnach war zu erwarten, daß wir bei den Imiden, welche den bisher untersuchten Verbindungen analog sind, nämlich beim Tetramethyldiaminobenzophenonimid I (Auraminbase), dem Iminopyrin II und dem Guanidin III



I



II



III

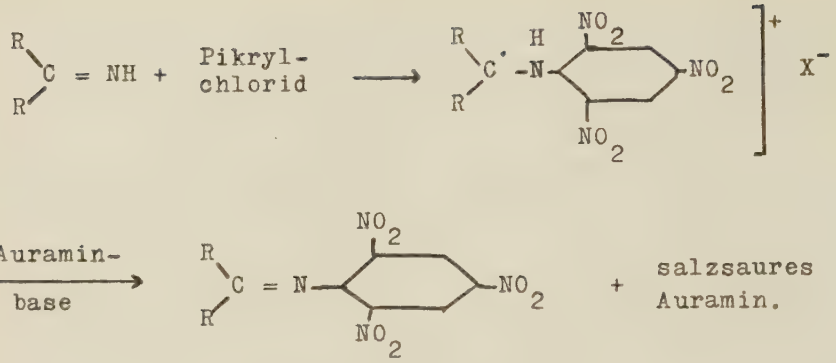
eine noch stärkere Neigung zur Bildung nichtionoid-ionoider Additionsverbindungen , d.h. von substituierten Carbeniumsalzen antreffen würden:

Das über die Auraminbase vorliegende Tatsachenmaterial steht in bestem Einklang mit dieser Betrachtungsweise. Die Auraminbase bildet nicht nur mit den üblichen Mineralsäuren beständige Salze, sondern sogar mit recht schwachen organischen Säuren wie Palmitinsäure, Ölsäure usw. Einzelne dieser intensiv gelben Salze werden für die verschiedensten Zwecke der Färberei in großen Mengen angewandt. Erst bei längerem Erhitzen der wässrigen Lösungen auf über 7o Grad tritt allmählich Hydrolyse ein. A.Semper [1] hat beobachtet, daß auch mit der Kohlensäure der Luft Farbsalzbildung eintritt, ja daß sogar in wässrig-alkoholischer Lösung partiell Wasser aufgenommen wird unter Bildung der alkalisch reagierenden, echten, gelben Farbbase. Damit allein ist festgestellt, daß die Auraminbase das Michler'sche Thioketon und erst recht das Michler'sche Keton in der Fähigkeit zur Bildung nichtionoid-ionoider Additionsprodukte weit übertrifft.

Mit Halogenalkyl,Dimethylsulfat und ähnlichem reagiert die Auraminbase ebenfalls sehr leicht. Mit Jodmethyl vereinigt sie sich schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung des Jodidsder Methylauraminbase. (Weitere Beispiele siehe Beilstein IV.Aufl.B.XIV S.93 ff.)

Sogar mit Dinitrochlorbenzol und leichter noch mit Pikrylchlorid findet Anlagerung statt (l.c.).Freilich erhält man hier beim Arbeiten in benzolischer Lösung nicht das ursprüngliche nichtionoid-ionoide Anlagerungsprodukt, sondern freie Auraminbase entzieht diesem HX und man isoliert salzsaures Auramin neben dem Substitutionsprodukt:

1) A.Semper, Ann.381, 234 ff. (1911).



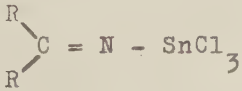
Der Mechanismus dieser Substitution ist grundsätzlich der gleiche wie derjenige bei einseitig positivierten Äthylenen und beim Benzol.
Auch mit Säurechloriden, wie Acetylchlorid, Benzoylchlorid u.a.m. findet ebenfalls leicht Addition bezw. Substitution statt. Auraminbase kann sogar schon mit Essigsäureanhydrit acetyliert werden, wobei man die Bildung des tiefblauen Acetylacetates beobachten kann. (Semper, l.c.253) Semper beschreibt außer dem Acetylauramin das Benzoylauramin und das Benzolsulfonauramin. Er erhält aber stets die Substitutionsprodukte neben dem salzsauren Auramin. Durch nachträgliche Anlagerung von Säuren synthetisiert er aber Verbindungen der gleichen Zusammensetzung wie die der geforderten Zwischenprodukte. Auch Jodmethyl wird von der acetylierten bezw. benzoylierten Auraminbase addiert unter Bildung grüner Farbsalze.Allerdings ist unter dem Einfluß der negativierenden Acylgruppen die Additionsfähigkeit des N-Atoms sehr gesunken und diese Produkte sind verhältnismäßig unbeständig.

In der Absicht, die Zwischenprodukte selbst zu fassen und das Gebiet weiter auszuarbeiten, haben wir Auraminbase in benzolischer Lösung mit Bromcyan, Acetylchlorid, Benzoylchlorid , Phosgen , Thiophosgen, Thionylchlorid und Sulfurylchlorid in Reaktion gebracht. In sämtlichen Fällen trat sehr rasch Addition ein. Die sich ausscheidenden Produkte waren jedoch komplizierter zusammengesetzt. Sehr wahrscheinlich lagen Gemische vor von Auraminsalzen, Substitutionsprodukten und eventuell auch von Substitutionsprodukten,

die mehr als ein Säurechlorid angelagert hatten (Dimethylaminogruppen?). Beim Zusammenbringen der Komponenten in Äther liefert die Auraminbase mit Säuren orangefarbige, mehrsäurige Salze (l.c.25o), die diesen Additionsprodukten mit überschüssigem Säurechlorid analog gebaut sein dürften.

Um den Umsatz der Zwischenprodukte in Substitutionsprodukte und Auraminsalze zu verhüten, ließen wir die verschiedenen Säurechloride auf Methyl- und Phenylauramin einwirken. Aber auch hier machte sich die Neigung zur Addition von überschüssigem Säurechlorid störend bemerkbar. Vereinzelt wurden Produkte normaler Zusammensetzung gefaßt (1:1); diese sind dann in der Regel auch tieffarbig wie die Salze des Acetylauramins. Leider waren diese Stoffe meistens so unbeständig, daß ihre weitere Reinigung nicht gelang. (Siehe experimenteller Teil).

$SnCl_4$ und $AlBr_3$ lagern sich sowohl an die Auraminbase wie an ihre Methyl- und Phenylsubstitutionsprodukte an. Semper hatte die Anlagerung von $SnCl_4$ und $HgCl_2$ an die Auraminbase schon festgestellt, die Produkte aber nicht näher untersucht. Wirken äquimolekulare Mengen Auraminbase und Zinntetrachlorid in Benzol aufeinander, so beobachtet man die Entwicklung von HCl-Gas. Aus der Lösung scheiden sich 2 Substanzen aus, das Zinnchloriddoppelsalz des Auramins (gelbes Pulver) und eine braungelbe Substanz, deren Analysenwerte auf das interessante Substitutionsprodukt



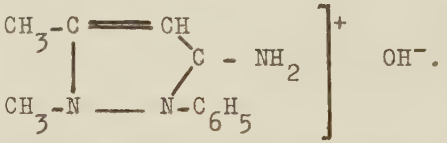
stimmen.

Diese Verbindung erinnert an die Stoffe , welche P. Pfeiffer bei der Einwirkung von $SnCl_4$ auf Oxyketone unter Abspaltung von HCl erhielt. Die übrigen Additionsprodukte sind teils im Verhältnis 1:1, teils komplizierter zusammengesetzt.

Bemerkenswert ist, daß auch das Methylauramin wenigstens andeutungsweise die Fähigkeit besitzt, SO_2 zu addieren. Leitet man in eine benzolische Lösung der Methylauraminbase trockenes SO_2 ein, so entsteht so-

fort ein amorpher, gelber Niederschlag. Dieser gibt an der Luft allmählich SO_2 wieder ab unter Rückbildung der Methylauraminbase.

Genau wie die Fähigkeit zur Bildung nichtionoid-ionoider Additionsprodukte zunimmt in der Reihenfolge Tetramethyldiaminobenzophenon, Tetramethyldiaminothiobenzophenon , Tetramethyldiaminobenzophenonimid , so nimmt sie auch zu in der Reihenfolge Antipyrin, Thiopyrin, Iminopyrin. Beim Antipyrin fand Addition außer an der Carbonylgruppe auch noch an der Äthylengruppe statt, beim Thiopyrin erfolgte sie nur noch an der =C=S-Gruppe. Die wässrige Lösung des Thiopyrins reagiert neutral; beim Iminopyrin ist nun die Additionsfähigkeit des N-Atoms derart gesteigert, daß dieses sogar die Protonen des Wassers bindet, d.h. das Iminopyrin löst sich leicht in Wasser unter Bildung eines stark alkalisch reagierenden, ionisierten Carbeniumhydroxyds:



Bei der Auraminbase war diese Fähigkeit erst schwach ausgeprägt, das Iminopyrin dagegen ist schon eine ausgesprochene Ansolvobase. Es ist sogar schwierig, das freie Iminopyrin in reinem Zustande zu erhalten. Es bildet bei 63 Grad schmelzende Kristalle, die aber an der Luft unter Bildung von Hydroxyd bezw. Carbonat rasch zerfließen. F. Stolz, der die Verbindung näher untersuchte [1], stellte fest, daß das Iminopyrin in benzolischer Lösung außerordentlich leicht Halogenalkyl,Säurechloride und Chlorkohlensäureester addiert. Interessant ist es, daß noch das freie Acetyl- und Benzoyliminopyrin in Wasser alkalisch reagiert d.h. das N-Atom vermag trotz der negativierenden Wirkung des Acylrestes dem Wasser Protonen zu entziehen. Erst die Einführung der stark negativierenden Benzolsulfongrup-

1) F.Stolz, B.36, 3279, 1903.

pe hebt diese Fähigkeit soweit auf, daß mit Wasser neutrale Reaktion eintritt. Angesichts dieser Tatsachen war eine nähere Beschäftigung mit dem Iminopyrin nicht nötig; diese Untersuchung soll ja nur einen ersten Umriß darstellen. (Bezüglich einiger Vorversuche siehe exp. Teil).

Da das Iminopyrin eine ausgesprochene Ansolvobase ist, steht zu erwarten, daß das Guanidin, bei dem 2 Aminogruppen unmittelbar auf das C-Atom einwirken, eine noch stärkere Ansolvobase sein muß als das Iminopyrin, genau wie Harnstoff und Thioharnstoff eine stärkere Additionsfähigkeit zeigen als Antipyrin bezw. Thiopyrin. Dies ist auch in der Tat der Fall. Das Guanidin ist eine so starke Ansolvobase, daß es bis jetzt in völlig reinem Zustand noch nicht erhalten werden konnte, weil es Wasser außerordentlich hartnäckig bindet zum Triaminocarbeniumhydroxyd. Dieses ist eine Base von der Stärke der Kalilauge. Davis und Elderfield (Am.Soc.54,1500) konnten nachweisen, daß die Titrationskurven des Guanidins und der Kalilauge innerhalb der Fehlergrenzen identisch sind. Die reinsten Guanidinpräparate erhielten bis jetzt Markwald und Struve (B.55, 457). Sie ließen Guanidinhydrat wochenlang im Vakuum über Phosphorpentoxyd stehen und kamen so zu Substanzproben, die 92 - 99,5 %ig waren. Sämtliche Umsetzungen, die bisher angeblich mit Guanidin durchgeführt worden sind, sind nicht mit diesem selbst, sondern mit dem Hydrat, dem Triaminocarbeniumhydroxyd, vollzogen worden. Dieses hat aber naturgemäß ganz andere Eigenschaften als das freie Guanidin. Die Aminogruppen des Guanidoniumhydroxyds oder der Guanidinsalze sind weit weniger additionsfähig als die Iminogruppe des freien Guanidins. Es ergibt sich also die merkwürdige Tatsache, daß die chemischen Eigenschaften des freien Guanidins noch wenig bekannt sind. Es läßt sich aber vorhersagen, daß es auf Grund der Positivierung des C-Atoms mit allen erdenklichen Stoffen AX nichtionoid-ionoide Additionsprodukte bilden muß. Denn wenn es das Wasser unter Basenbildung addiert, muß es alle anderen Substanzen AX, die mit ungesättigten Systemen nichtionoid-ionoide Anlagerungsprodukte geben, addieren können. Angesichts dieser Tatsache erschien es so

gut wie ausgeschlossen, mit einer sogenannten Guanidinlösung (Guanidinhydratlösung) die gewünschten Additionsprodukte fassen zu können. Einige Vorversuche mit Äthylenbromid und Benzylchlorid bestätigten dieses. Es wurden lediglich die Umsetzungsprodukte erhalten, die auf die verseifende Wirkung des Hydroxylions und auf das aus dem Guanidin durch Hydrolyse entstehende Ammoniak zurückzuführen sind (siehe exp. Teil).

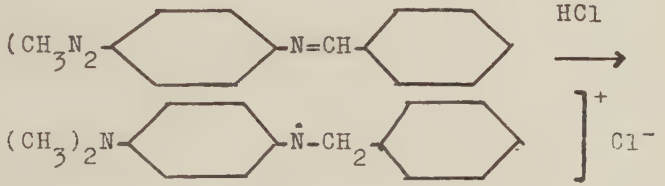
Durch das hier zusammengestellte, teils neue, teils aus der Literatur geschöpfte, Tatsachenmaterial, ist klar erwiesen, daß in einem ungesättigten System mit steigender Positivierung des einen Atoms die Fähigkeit des anderen Atoms nichtionoid zu addieren steigt. Die hier gesammelten Beispiele stellen, wie schon wiederholt betont, nur nach einem bestimmten System ausgewählte Stichproben dar. Mit Leichtigkeit könnte auch bei den zuletzt besprochenen Imine noch umfangreiches Material aufgeführt werden. Es sei nur hingewiesen auf die Aldimine, Imidoäther, Isoharnstoff- und Isothioharnstoffderivate usw. Alle diese Stoffe haben mehr oder weniger ausgeprägten Ansolvobasencharakter.

Stets hatten wir bis jetzt Systeme mit einem C-Atom, durch dessen Positivierung die Additionsfähigkeit des anderen Atoms, sei dieses ein O-, C-, S-, oder N-Atom gesteigert werden konnte.

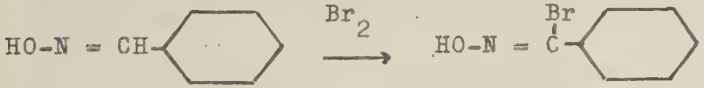
Wie schon eingangs (S.15 und 16) ausgesprochen wurde, liegt es nahe zu vermuten, daß es garnicht nötig ist, daß das positivierte Atom ein C-Atom ist. Das Wesentliche für die Additionsfähigkeit der β-Stellung ist ja die Positivierung der α-Stellung. Vielleicht läßt sich das positivierende α-C-Atom ersetzen durch ein anderes positiviertes Atom, vor allem durch ein positiviertes N-Atom. Man gelangt so zu Schiff'schen Basen. Oxime und Phenylhydrazone als die Analogen zu den Äthylenen. Nitrosokörper sind die Analoga der Carbonylverbindungen, Azokörper diejenigen der Aldimine und Ketimine. Das sich hier erschließende Gebiet ist derartig umfangreich, daß eine gleichmäßige, gründliche Bearbeitung auch nur der wichtigsten Typen mehrere Spezialuntersuchungen erfordern. Es konnte daher auch hier nur unsere Aufgabe sein, einen Teil des Schrifttums zu sichten und einige Vorversuche zu machen.

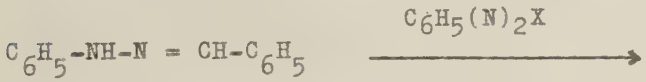
Tatsächlich ergibt sich nun, daß eine ganze Reihe älterer Beobachtungen leicht gedeutet werden können.

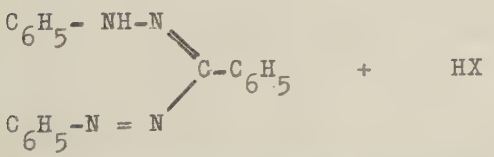
So zeigt z.B. die Schiff'sche Base aus Benzaldehyd und Aminodimethylanilin die Fähigkeit, Halogenwasserstoff und ähnliches nichtionoid-ionoid zu addieren. Es bildet sich dabei ein intensiv rotes Azeniumsalz:



In den Oximen und Phenylhydrazonen haben wir vor uns eine Azomethingruppe, deren N-Atom positiviert ist durch das Auxochrom -OH bezw. C_6H_5-NH-. Daher wird es verständlich, daß Aldoxime und Aldehydphenylhydrazone in ihrem chemischen Verhalten weitgehende Ähnlichkeit zeigen mit einseitig positivierten Äthylenen, d.h. sie haben aromatischen Charakter, wobei der Wasserstoff der Methingruppe substituiert wird. So wird Benzaldoxim leicht bromiert und Benzaldehydphenylhydrazon kuppelt sehr glatt mit Diazoniumsalzen unter Bildung von Formacylwasserstoff und seinen Derivaten:







Eigene Vorversuche zeigten, daß die Schiff'sche Base aus Benzaldehyd und Aminodimethylanilin auch mit Säurechloriden, $SnCl_4$ u.a.m. meist rote Anlagerungsprodukte liefert.

Daß einseitig positivierte Azokörper Säuren an

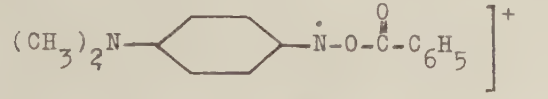
der Azogruppe nichtionoid-ionoid anlagern unter Bildung tieffarbiger Azeniumsalze ist an anderer Stelle schon öfters erörtert worden. Hierauf beruht ja bekanntlich der Farbumschlag der Indikatoren wie Methylorange, Kongorot u.a. Es sei hier lediglich auf die Ausführungen in R. Wizingers "Organische Farbstoffe" Kap.12 und auf die Arbeit von R.Wizinger und W.Dilthey Jr.pr. (2) 118, 321 (1928) hingewiesen. Diese Fähigkeit, Säuren auf diese Art zu addieren, deutet darauf hin, daß wohl auch noch andere Verbindungen AX an positivierte Azokörper nichtionoid-ionoid angelagert werden können. Die eingehende Bearbeitung dieses hochinteressanten Gebietes, sowie diejenige der Schiff - schen Basen, Oxime und Hydrazone muß besonderen Untersuchungen vorbehalten bleiben. Es sei an dieser Stelle nur noch etwas auf die Additionsfähigkeit der Nitrosokörper eingegangen.

Das Nitrosodimethylanilin bildet bekanntlich sehr leicht ein intensiv gelbes Chlorhydrat. Das salzsaure Salz des p-Nitrosodiphenylamins ist mehr orange gelb (in Lösung), dasjenige des Nitrosotriphenylamins ausgesprochen orange. Die Farbintensität ist so groß, daß wässrige Lösungen 1:10.000 noch intensiv farbig sind. Diese Farberscheinungen, und außerdem noch die Tatsache, daß das Nitrosotriphenylamin ein Chlorhydrat bildet, während das Triphenylamin kein salzsaures Salz zu liefern vermag, beweisen, daß die Addition an der Nitrosogruppe unter Bildung von Oxyazeniumsalzen erfolgt sein muß. Ein weiterer Beweis für die Richtigkeit dieser Auffassung ist die Tatsache, daß Nitrosodemethylanilin auch Jodmethyl unter Bildung eines braunroten Methoxyazeniumjodids anlagert

L.Knorr (B.3o.933,1897), welcher diese Verbindung herstellte, hebt hervor, daß bei der Aufspaltung mit Alkali Dimethylamin und nicht Trimethylamin erhalten wird, wie dies bei der Anlagerung des Jodmethyl am N-Atom der Fall sein müßte.

Auch Säurechloride vermögen sich nichtionoid-ionoid an die Nitrosogruppe des Nitrosodimethylanilins zu addieren. P. Ehrlich und G. Cohn (B.26, 1756), be-

schreiben das Additionsprodukt vom Benzoylchlorid an Nitrosodimethylanilin. Es hat die Zusammensetzung 1:1.



Sie heben hervor, daß dieses Produkt eine außerordentliche Kondensationsfähigkeit besitzt, die der des Nitrosodimethylanilins weit überlegen ist. Daß die Kondensationsfähigkeit der nichtionoid-ionoiden Additionsprodukte an ungesättigte Systeme vielfach sehr groß ist, hat sich auch sonst oft erwiesen, z.B. bei den Anlagerungsprodukten an Michler's Thioketon. Ehrlich und Cohn teilen mit, daß auch andere Säurechloride sich mit Nitrosodimethylanilin vereinigen, geben jedoch keine nähere Beschreibung dieser Produkte. Wir haben nun mehrere solcher Verbindungen hergestellt, z.B. mit Acetylchlorid, Phosgen, Thiophosgen, Nitrosylchlorid, Thionylchlorid und Bromcyan. Die Verbindungen sind zweifelsfrei salzartig aufgebaut und besitzen meistens gelbe Farbe. Ein Teil ist normal aufgebaut, einige haben eine nicht ohne weiteres deutbare Zusammensetzung 2:3 und 3:2. F.Dafert (M: 4,496,1883) erhielt kristalline, intensiv farbige Jodadditionsprodukte der Zusammensetzung 3:2 und 2:3.

Wir stellten fest, daß sich $HgCl_2$, $SnCl_4$ und $AlBr_3$ ebenfalls mit Nitrosodimethylanilin vereinigen. Ganz analoge Verbindungen mit Säurechloriden erhielten wir ausgehend von p-Nitrosodiphenylamin. Bezüglich der Einzelheiten sei auf den exp. Teil verwiesen. Auch dieses Gebiet bedarf noch der eingehenden Ausarbeitung, wie es ja nur der Zweck dieser Untersuchung war, einen ersten Umriß dieses großen Fragekomplexes zu geben.

Zusammenfassend läßt sich aber doch sagen, daß allein das hier mitgeteilte Tatsachenmaterial die Richtigkeit der eingangs dargelegten Hypothesen erwiesen hat. J e d e s u n g e s ä t t i g t e S y s t e m i s t i m s t a n d e , N n i c h t i o n o i d - i o n o i d e A d d i t i o n s p r o d u k t e z u b i l d e n , w e n n d a s e i n e A t o m h i n r e i c h e n d p o s i t i v i e r t i s t .

Mit steigender Positivierung nimmt die Beständigkeit der Additionsprodukte zu.
Bei äußerst starker Positivierung haben die Systeme den Charakter von Ansolvobasen und sind sogar zur Anlagerung von Metallsalzen unter Bildung von Komplexsalzen befähigt. Trägt das nichtionoid addierende Atom ein H-Atom und ist die Positivierung des ionoid-addierenden Atoms nur schwach entwickelt,so tritt selbsttätiger Zerfall unter Bildung eines Substitutionsproduktes ein. Alle derartigen Systeme haben somit aromatischen Charakter.Somit ist der aromatische Charakter keine besondere Eigenschaft der Benzolderivate, sondern bei allen einseitig mäßig stark positivierten, ungesättigten Systemen vorhanden.

Experimenteller Teil.

Um die Anlagerungsfähigkeit der einzelnen organischen Substanzen miteinander vergleichen zu können, haben wir immer gleiche Versuchsbedingungen gewählt. Es wurde in den meisten Fällen folgendermaßen verfahren. Die Substanz wurde in Benzol gelöst, das mit metallischem Natrium getrocknet worden war. Zu dieser Lösung wurde bei Zimmertemperatur eine verdünnte benzolische Lösung des Halogenids gegeben und das Gemisch einige Zeit stehen gelassen. Es empfiehlt sich nicht genau ein Äquivalent Halogenid hinzuzusetzen, sondern etwas weniger. Substanzen, die anfangs schön flockig ausfallen, werden auf Zusatz des ganzen Äquivalents oft ölig. Die Reaktionsprodukte werden abgesaugt, solange mit Benzol gewaschen bis sie frei sind von ungebundenem Halogenid, auf Ton gelegt und im Vakuumexsiccator über Chlorcalcium getrocknet. Die Substanzen müssen möglichst bald analysiert werden, denn sie verändern sich oft auch im absolut trockenen Zustande. Die Analysen wurden durch Titration auf potentiometrischem Wege mit Hilfe eines Röhrenvoltmeters der Fa. Geissler Nachf. Bonn durchgeführt.

Michler's Keton und Aluminiumbromid.

Beim Zusammengeben benzolischer Lösungen von Michler's Keton und Aluminiumbromid erhält man einen roten, flockigen Niederschlag, der nach dem Trocknen hellgelb ist. Er ist unlöslich in Benzol, Äther, Ligroin, Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Aceton; er löst sich in Methanol und Pyridin hellgelb, in Wasser tritt Zersetzung ein. Beim Erhitzen zersetzt er sich.

Analyse: 0,0790 gr 2,21 ccm n/10 $AgNO_3$
gef.: 22,38 % Br.
Ber. für eine Verbindung 3-Keton-1-Aluminiumbromid
22,41 % Br.

Michler's Keton und Phosphoroxychlorid.

Versetzt man eine benzolische Lösung von Michler's Keton mit einer verdünnten benzolischen Lösung von Phos-

phoroxychlorid, so fällt zuerst eine gelbe, ölige Substanz aus. Nach mehrstündigem Stehen haben sich schöne, blaue Kristalle mit grünem Schimmer gebildet. Diese lösen sich in Wasser mit blauer Farbe und hydrolysieren erst nach längerer Zeit. Die Substanz ist nicht einheitlich, sie enthält eine weiße Substanz beigemischt.

Michler's Keton und Thionylchlorid.

Michler's Keton und Thionylchlorid geben in benzolischer Lösung einen kristallinen Niederschlag, der im Benzol grün, nach dem Trocknen graugrün ist. Er ist sehr empfindlich gegen Feuchtigkeit. Im Wasser löst er sich unter Zersetzung, in Äther, Ligroin, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff ist er unlöslich, er löst sich farblos in Chloroform und Pyridin. Beim Erhitzen tritt Zersetzung ein.

Analyse: 0,0326 gr 1,68 ccm n/10 $AgNO_3$ gef: 18,27% Cl.
Berechnet für eine Addition 1:1 18,31% Cl.

Michler's Keton und Benzoylchlorid.

Beim Zusammengießen benzolischer Lösungen von Michlers Keton und Benzoylchlorid erhält man nach einiger Zeit Kristalle, die anfangs grün, nach dem Trocknen aber hellgelb sind. Die Substanz scheint nicht einheitlich zu sein, da bei verschiedenen Ansätzen stark streuende Werte gefunden wurden. Es wurden folgende Werte erhalten: 17,27 %, 18,54 %, 18,59 %, 18,65 %, 19,31 % und 19,65 % Chlor. Eine Verbindung aus einem Mol Michler's Keton und 5 Molen Benzoylchlorid würde 18,26 % Cl enthalten.

Michler's Keton und Acetylchlorid.

Man erhält aus Michler's Keton und Acetylchlorid in benzolischer Lösung eine weiße, flockige Substanz, die bei 177 Grad schmilzt. Sie ist unlöslich in Benzol, Ligroin, Tetrachlorkohlenstoff, Äther; sie löst sich

hellgelb in Aceton, Chloroform, Eisessig und Pyridin. In Wasser tritt Zersetzung ein, in konz. Schwefelsäure löst sie sich hellgelb, in Alkohol orange.
Analyse: 0,0576 gr 3,14 ccm n/10 $AgNO_3$ gef: 19,32% Cl.
Ber. für ein Produkt 2-Keton-5-Chlorid : 19,32% Cl.

Michler's Keton und Nitrosylchlorid.

Michler's Keton und Nitrosylchlorid geben in Benzol ein feinkristallines, gelbes Anlagerungsprodukt. Es ist unlöslich in Ligroin und Tetrachlorkohlenstoff , in Chloroform und Eisessig löst er sich hellgelb, in Pyridin und Aceton gelb, in konz. Schwefelsäure gelb und in Methylalkohol gelborange. Beim Erhitzen zersetzt er sich.
Analyse: 0,0547 gr 2,74 ccm n/10 $AgNO_3$ gef:17,79% Cl.
Berechnet für eine Addition 1:1 17,76% Cl.

Michler's Keton und Sulfurylchlorid.

Michler's Keton und Sulfurylchlorid geben in benzolischer Lösung einen hellgelben, flockigen Niederschlag, der nach dem Trocknen äußerst feuchtigkeitsempfindlich ist. Er ist unlöslich in Ligroin, Benzol, Äther und Tetrachlorkohlenstoff, in Chloroform und Pyridin löst er sich hellgelb. Kein scharfer Schmelzpunkt.
Analyse: 0,0716 gr 3,63 ccm n/10 $AgNO_3$ gef: 17,97% Cl.
Ber. für eine Anlagerungsverbindung: 1:1 17,60% Cl.

Antipyrin und Phosgen.

Beim Zusammengeben benzolischer Lösungen von Antipyrin und Phosgen fallen sofort weiße Flocken aus, die nach dem Trocknen sehr hygroskopisch sind und keinen scharfen Schmelzpunkt zeigen. Sie lösen sich farblos in Wasser, Alkohol, Aceton, Eisessig, Pyridin und konz. Schwefelsäure. In Äther und in Ligroin sind sie unlöslich. Ihre neutrale, wässrige Lösung gibt mit Ferrichlorid die bekannte Antipyrinreaktion (Rotfärbung).
Analyse: 0,0856 gr 3,53 ccm n/10 $AgNO_3$ gef: 14,62% Cl.
Berechnet für eine Addition 2:1 14,93% Cl.

Umsatz mit Natriumperchlorat:

Eine abgewogene Menge Substanz wurde in wasserfreiem Aceton gelöst und mit einem Überschuß von Natriumperchlorat in Aceton versetzt. Natriumchlorid fiel aus. Der Niederschlag wurde abfiltriert, mit Aceton gewaschen und dann in Wasser gelöst. Diese wässrige Lösung wurde titriert.

Analyse: 0,0780 gr 3,16 ccm n/10 $AgNO_3$ gef: 14,36% Cl.
Berechnet für einen Ersatz der beiden Chlorionen durch Perchlorationen 14,93 % Cl.

Antipyrin und Thiophosgen.

Antipyrin und Thiophosgen geben in benzolischer Lösung gelbe Flocken, die sich nur schwer von Benzol befreien lassen. Smp. 155 Grad. Sie geben die bekannte Antipyrinreaktion mit Eisenchlorid. Sie sind in Äther, Benzol und Ligroin unlöslich, lösen sich in Wasser, Methanol, Chloroform, Aceton, Eisessig und Pyridin gelb, in konz. Salzsäure und Schwefelsäure farblos.

Analyse: 0,0358 gr 1,45 ccm n/10 $AgNO_3$ gef: 14,36% Cl.
Berechnet für eine Addition 2:1 14,44% Cl.

Antipyrin und Thionylchlorid.

Zu einer benzolischen Lösung von Antipyrin gießt man ein halbes Äquivalent einer benzolischen Thionylchloridlösung. In kurzer Zeit fallen farblose Kristalle aus, die nach dem Trocknen im Vakuum bei 159 Grad schmelzen. An der Luft sind sie ziemlich beständig, gehen aber nach einiger Zeit in ein farbloses Öl über. Sie lösen sich in Wasser, Alkohol, Eisessig, Chloroform, Aceton und Pyridin farblos, in konz. Schwefelsäure farblos unter Aufbrausen. In Äther, Ligroin und Benzol sind sie unlöslich.

Analyse: 0,0590 gr 2,39 ccm n/10 $AgNO_3$ gef: 14,36% Cl.
Berechnet für eine Addition 1:1 14,33% Cl.

Antipyrin und Sulfurylchlorid.

Beim Zusammengießen benzolischer Lösungen von Antipyrin und Sulfurylchlorid erhält man nach kurzer Zeit farblose Kristallnadeln, die nach dem Trocknen im Vakuum an der Luft sehr leicht ölig werden. Sie lösen sich farblos in Wasser, Alkohol und Aceton, sie sind unlöslich in Benzol, Äther und Ligroin. Beim Erhitzen zersetzen sie sich.

Analyse: 0,0194 gr 0,765 ccm n/10 $AgNO_3$ gef: 13,98% Cl.
Ber. für eine Verbindung 2-Antipyrin-1-Sulfurylchlorid
13,88% Cl.

Antipyrin und Acetylchlorid.

Antipyrin und Acetylchlorid geben in benzolischer Lösung einen weißen, kristallinen Niederschlag, der sehr feuchtigkeitsempfindlich ist und keinen scharfen Schmelzpunkt zeigt. Er löst sich in Wasser, Methylalkohol, Chloroform, Eisessig, Pyridin und konz. Schwefelsäure farblos; In Aceton ist er schwer löslich, in Äther und Ligroin ist er unlöslich.

Analyse: 0,0646 gr 2,38 ccm $AgNO_3$, gef: 13,06 % Cl.
Ber. für 3-Antipyrin-2-Acetylchlorid 13,10 % Cl.

Antipyrin und Zinntetrachlorid.

Gießt man zu einer benzolischen Lösung von Antipyrin eine benzolische Lösung von Zinntetrachlorid, so fallen zuerst weiße Flocken aus, die auf weiteren Zusatz von Zinntetrachlorid in ein farbloses Öl übergehen. Wendet man äquimolekulare Mengen an, so erhält man ein farbloses Öl. Die farblosen Flocken schmelzen nach dem Trocknen im Vakuum unscharf zwischen 90-95 Grad. Sie sind an der Luft beständig. Sie lösen sich in Wasser, Alkohol, Eisessig, Aceton, Chloroform, Pyridin und konz. Säuren farblos; in Äther und Ligroin sind sie unlöslich.

Analyse: 0,0530 gr 3,13 ccm $AgNO_3$ gef: 2o,94 % Cl.
0,0580 gr 3,42 ccm $AgNO_3$ gef: 2o,91 % Cl.
Ber. für eine Verbindung 2-Antipyrin-1-Chlorid:
22,29 % Cl.

Die weiße ölige Substanz hat die gleiche Zusammensetzung.

Antipyrin und Aluminiumbromid.

Beim Zusammengießen benzolischer Lösungen von Antipyrin und Aluminiumbromid fallen weiße Flocken aus, die nach dem Trocknen so feuchtigkeitsempfindlich sind daß keine Schmelzpunktbestimmung durchgeführt werden konnte. Die Substanz löst sich farblos in Wasser, Alkchol, Chloroform, Pyridin und konz. Schwefelsäure. Sie löst sich nicht in Aceton, Ligroin und Äther. Mit einem Überschuß an Aluminiumbromid erhält man ein farbloses Öl, das einen höheren Bromgehalt hat.

Analyse: 0,0752 gr 2,22 ccm n/10 $AgNO_3$ gef: 23,62% Br.
Berechnet für eine Anlagerung 4:1 23,56% Br.

Pyramidon und Zinntetrachlorid.

Beim Zusammengießen benzolischer Lösungen von Pyramidon und Zinntetrachlorid erhält man weiße Flocken, die nach dem Trocknen im Vakuum einen unscharfen Schmelzpunkt bei 172 Grad zeigen. An der Luft ziehen sie Feuchtigkeit an. Sie sind unlöslich in Äther, Benzol, und Ligroin, schwer löslich in Chloroform und leicht löslich in Wasser, Alkohol, Eisessig, Dioxan, Aceton, Pyridin und konz. Schwefelsäure. Farblos !

Analyse: 0,0418 gr 3,47 n/10 $AgNO_3$ gef: 29,43% Cl.
Ber. für eine Addition 1:1 28,88% Cl.

Pyramidon und Aluminiumbromid.

Aus Pyramidon und Aluminiumbromid erhält man in benzolischer Lösung weiße Flocken, die sehr hygroskopisch sind. Sie sind unlöslich in Ligroin, Äther, Aceton und Chloroform, löslich dagegen in Wasser, Alkohol, Pyridin und starken Säuren. Kein scharfer Schmelzpunkt.

Analyse: 0,0846 gr 3,26 ccm n/10 $AgNO_3$ gef: 30,83% Br.
Ber. für eine Verbindung im Verhältnis 2:1 32,92% Br.

Pyramidon und Phosgen.

Läßt man ein Gemisch von Pyramidon und Phosgen in benzolischer Lösung einige Stunden stehen, so fallen weiße Kristalle aus, die bei 176 Grad schmelzen. Sie lösen sich farblos in Wasser, Alkohol, Aceton, Eisessig, Chloroform und Pyridin. Sie sind unlöslich in Äther und Ligroin. Ihre neutrale, wässrige Lösung gibt mit Eisenchlorid die für Pyramidon charakteristische violette Farbe.

Analyse: 0,0566 gr 2,015 ccm n/10 $AgNO_3$ gef: 12,62% Cl.
Ber. für eine Addition 2:1 12,64% Cl.

Umsatz mit Natriumperchlorat.

Eine abgewogene Menge Substanz wurde in trockenem Aceton gelöst und mit überschüssigem Natriumperchlorat in Aceton versetzt. Das ausfallende Natriumchlorid wurde abfiltriert, mit Aceton gewaschen und in Wasser gelöst. Diese Lösung wurde titriert.

Analyse: 0,0778 gr 2,7o ccm n/10 $AgNO_3$ gef: 12,31% Cl.
Es wurden also beide Chlorionen durch Perchlorationen ersetzt.

Pyramidon und Thiophosgen.

Beim Zusammengießen benzolischer Lösungen von Pyramidon und Thiophosgen bleibt die Lösung klar. Erst nach mehrtägigem Stehen scheiden sich langsam weiße Kristallnadeln ab. Diese werden abfiltriert, mit Benzol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Sie sind unlöslich in Äther und Ligroin, löslich in Wasser, Alkohol und Pyridin. Beim Erhitzen Zersetzung.

Analyse: 0,0412 gr 1,51 ccm $AgNO_3$ gef: 12,99 % Cl.
Ber. für eine Addition 2:1 12,31 % Cl.

Pyramidon und Nitrosylchlorid.

Gießt man zu einer benzolischen Lösung von Pyramidon bei Zimmertemperatur eine benzolische Lösung von Nitrosylchlorid, so entsteht zuerst eine rotorange Lösung und es entweicht ein Gas. Dieses Gas konnte nicht identifiziert werden, da die Menge dazu nicht aus-

reichte. Auf Zusatz von überschüssigem Nitrosylchlorid fällt eine rote, ölige Substanz aus, die sich nicht reinigen läßt. Sie wurde wiederholt in Alkohol gelöst und mit Äther gefällt, blieb aber ölig. Sie wurde deshalb im Vakuumexsiccator möglichst gut getrocknet, wobei sie erstarrte, an der Luft aber sofort wieder zerfloß. Bei der Analyse wurden 14,86 % Cl gefunden. Eine Addi- im Verhältnis 2:3 würde 16,15 % verlangen.

Anlagerungsverbindungen von Bis-Dimethylaminoxanthon.

Mit Bis-Dimethylaminoxanthon wurden eine Reihe von Reagenzglasversuchen durchgeführt. Man erhält beim Zusammengeben der benzolischen Lösungen der Komponenten mit

Zinntetrachlorid	gelbe beständige Flocken
Aluminiumbromid	gelborange unbeständige Flocken
Thionylchlorid	Gelbfärbung und gelben Niederschlag
Sulfurylchlorid	hellgelbe Flocken
Nitrosylchlorid	Gelbfärbung
Pikrylchlorid	rötlichgelbe Färbung
Acetylchlorid	gelbgrüne Fluorescenz und gelbbraunen Niederschlag
Benzoylchlorid	gelbe Farbe mit grüner Fluorescenz; Niederschlag wird an der Luft violettrot.

Phenylhydrazon des 4,4 Tetramethyldiaminobenzophenons.

Ein Mol Jodmethylat des Michler'schen Thicketons wird in methylalkoholischer Lösung mit einem Überschuß (mehr als 2 Molen) Phenylhydrazin versetzt. Es fallen gelbe Kristalle aus, die aus Methylalkohol umkristallisiert werden. Smp 176-177 Grad. Sie sind identisch mit dem Phenylhydrazon des Michler'schen Ketons, beschrieben von H. Ziegler, B.2o, S.1111.

---

p- Nitrophenylhydrazon des 4,4'-Tetramethyldiamino-benzophenons.

p-Nitrophenylhydrazin wird in viel Methylalkohol gelöst und mit einer alkoholischen Lösung des Jodmethylates des Michler'schen Thioketons versetzt. Ausfallende Verunreinigungen werden abfiltriert. Die Lösung wird mit etwas Wasser versetzt. Es fällt ein roter Niederschlag aus, der mit wenig Alkohol ausgekocht wird, in Benzol gelöst und mit Alkohol gefällt wird. Rote Kristalle. Smp. 175 Grad. Sie sind in Wasser unlöslich, in Eisessig und Mineralsäuren lösen sie sich gelb, in Alkali rot, in Benzol gelb; auf Zusatz von Methanol wird die benzolische Lösung rot.

Analyse: Ber. 68,45 % C 6,25 % H.

Einwage	I.	5,347 mgr.	13,411 mgr	CO_2	2,862 mgr	H_2O
	II.	4,308 "	10,810 "	"	2,272 "	"
Gef.:	I.		68,39 % C		5,98 % H.	
	II.		68,42 % C		5,90 % H.	

Die Substanz gibt mit Perchlorsäure gelbe Kristalle, die sich bei 220 Grad zersetzen. Sie lösen sich in Alkohol, Eisessig, Benzol gelb, in Pyridin rot. In Wasser tritt Hydrolyse ein unter Ausfallen der roten Base.

Läßt man die Substanz bei Zimmertemperatur mit Jodmethyl stehen, so fällt ein roter Niederschlag aus, der nach dem Umkristallisieren aus einem Alkohol-Äther-Gemisch gelb ist. Smp. 188 Grad. Löslich in Wasser und in Alkohol gelb, in Alkalien violettrot, unlöslich in Äther, Eisessig, Ligroin und Benzol.

Dinitrophenylhydrazon des 4,4'-Tetramethyldiamino-benzophenon.

Dinitrophenylhydrazin wird in viel Methylalkohol unter Erwärmen gelöst und mit einer alkoholischen Lösung von Michler's Thioketon-jodmethylat versetzt. Nach längerem Stehen fällt ein dunkelvioletter Niederschlag aus, der aus Benzol umkristallisiert wird. Smp. 265 Grad. Löslich in Eisessig mit gelber Farbe.

Analyse: Ber. $C_{23}H_{24}O_4N_6$ 61,58 % C. 5,39 % H.

Einwage	I. 5,24o mgr	11,796 mgr CO_2	2,578 mgr H_2O.
	II. 5,7o5 "	12,83o " "	2,7o4 " "
Gefunden:	I	61,38 % C	5,5o % H.
	II	61,32 % C	5,3o % H.

Die Substanz gibt ein orangefarbenes Perchlorat, das sich in Wasser und in Alkohol mit gelber Farbe löst. Smp. 182 Grad.

Trinitrophenylhydrazon des 4,4'-Tetramethyldiamino-benzophenons.

Man löst Trinitrophenylhydrazin in viel Methylalkohol und setzt eine alkoholische Lösung des Michler'schen Thioketon-jodmethylates hinzu. Nach einiger Zeit gibt man etwas Wasser hinzu und läßt 2 Tage stehen. Es fallen schwarze Kristalle aus, die sich bei 242 Grad zersetzen. Sie lösen sich in Alkohol braunorange, in Benzol rotorange und in starken Säuren gelb. Mit Perchlorsäure geben sie ein gelbes Salz, das in Wasser und in Alkohol hydrolysiert.

Kondensationsprodukt aus 1-P h e n y l - 3-m e t h y l-5-p y r a z o l o n und dem Jodmethylat des Michler' - schen Thioketons.

1,7 gr Michler's Thioketon-jodmethylat, 0,87 gr Phenylmethylpydrazolon und o,28 gr Kalilauge werden getrennt in Methylalkohol gelöst und bei Zimmertemperatur zusammengegossen. Das Gemisch wird dann längere Zeit auf dem Wasserbade erhitzt. Der ausgefallene Niederschlag wird in Eisessig gelöst und die Lösung mit wenig Wasser versetzt. Es fällt ein roter Niederschlag aus, der nach dem Umkristallisieren aus Methylalkohol bei 269 Grad schmolz. Die Substanz löst sich schwer in Ligroin - hellrosa; in Wasser - hellrosa, in konz. Schwefelsäure gelb, in Benzol, Aceton, Eisessig, Tetrachlorkohlenstoff und Pyridin rot.

Analyse:	Ber. $C_{27}H_{28}ON_4$	76,37 % C	6,65 % H.
Einwage :	4,279 mgr	11,938 mgr CO_2	2,5o6 mgr H_2O.
Gefunden:		76,o8 % C	6,55 % H.

Michler's Thioketon und Brom.

Otto Baither beschreibt B.2o S.1734 ein Anlagerungsprodukt, das er in Eisessiglösung aus Michler's Thioketon und Brom erhalten hat. Es ist blauschwarz und löst sich in Wasser mit dunkelvioletter Farbe. In konz.Schwefelsäure fuchsinähnliche Farbe. Die Substanz soll schwefelfrei sein. Die Analyse ergab 6o,13 % Br. Beim Versetzen einer benzolischen Lösung von Michler's Thioketon mit einer Lösung von Brom in Tetrachlorkohlenstoff erhält man einen fast schwarzen Niederschlag, der sich in Wasser mit tiefdunkelblauer Farbe löst. Mit überschüssigem Brom erhält man eine fast schwarze, ölige Substanz. Diese beiden Substanzen sind bestimmt schwefelhaltig! Der Schwefel läßt sich aber nur schwer nachweisen. Am besten läßt er sich auf folgende indirekte Weise feststellen. Man löst die Substanz in Säure,kocht kurze Zeit auf, macht alkalisch und schüttelt die Lösung mit Benzol aus. Dabei nimmt das Benzol die für Michler's Thioketon charakteristische rote Farbe mit grünem Ablauf an. Bei den anderen Anlagerungsprodukten des Michler'schen Thioketons läßt sich der Schwefel ebenfalls nur sehr schwer nachweisen.Die Substanz löst sich in Wasser und Chloroform blau, in Eisessig blau bis rot,in Methylalkohol oliv und in Aceton grün. Beim Erhitzen tritt Zersetzung ein.

Analyse: 0,1070 gr 4,82 ccm n/1o $AgNO_3$
gef: 36,1 % Br.
Ber. für eine Verbindung 1-Keton-2-Brom: 36,o4 % Br.

Michler's Thioketon und Bromcyan.

Michler's Thioketon und Bromcyan geben in benzolischer Lösung eine grüne Farbe und einen olivbraunen Niederschlag. Dieser ist unlöslich in Äther und Ligroin, löslich in Wasser und in Alkohol mit grüner Farbe. Beim Erhitzen zersetzt er sich.

Analyse: 0,0518 gr 1,32 ccm n/1o $AgNO_3$
gef: 2o,51 % Br.
Ber. für eine Anlagerung 1:1 2o,51 % Br.

Umsatz mit Natriumperchlorat:

Eine abgewogene Menge des Niederschlages wurde in Wasser gelöst und mit einem Überschuß an Natriumperchlorat versetzt. Es fielen blaue Flocken aus, die gut mit Wasser gewaschen wurden. Im Filtrat ließ sich das Brom quantitativ nachweisen.

0,0606 gr 1,45 ccm n/lo $AgNO_3$ Gef.: 19,13 % Br.

Michler's Thioketon und Nitrosylchlorid.

Beim Zusammengießen äquimolekularer Lösungen von Michler's Thioketon und Nitrosylchlorid in Benzol, erhält man ein dunkelblaues, pulvriges Anlagerungsprodukt. Es ist unlöslich in Ligroin und Äther, löslich in Wasser und in Alkohol mit intensiv blauer Farbe. Kein scharfer Schmelzpunkt.

Analyse: 0,09lo gr 2,43 ccm n/10 $AgNO_3$ gef: 9,47 % Cl.
Ber. für eine Addition 1:1 lo,o2 % Cl.

Versetzt man die wässrige Lösung mit einer gesättigten Natriumperchlorat-Lösung, so fällt ein dunkelblauer Niederschlag aus. In der Lösung lassen sich Chlorionen nachweisen.

Michler's Thioketon und salpetrige Säure.

Man löst ein Äquivalent Michler's Thioketon in konz. Salzsäure, kühlt unter 0 Grad ab und versetzt mit einer gekühlten, wässrigen Lösung von Natriumnitrit. Dann stumpft man die Säure ab und gibt Natriumperchlorat hinzu. Es fallen dann tiefdunkelblaue Flocken aus. Sie sind identisch mit dem Umsetzungsprodukt aus dem Nitrosylchlorid-Anlagerungsprodukt und Natriumperchlorat.

Michler's Thioketon und Thionylchlorid.

Eine Benzollösung von Michler's Thioketon wird tropfenweise mit einer benzolischen Lösung von Thionylchlorid versetzt. Es fallen dunkelblaue Flocken aus, die nach dem Trocknen keinen scharfen Schmelzpunkt zeigen. Sie sind unlöslich in Äther, Ligroin und Tetrachlorkohlenstoff, löslich in Wasser und in Alkohol, mit intensiv blauer Farbe. Die wässrige Lösung scheidet auf Zu-

satz von Natriumperchlorat einen blauen, unlöslichen Niederschlag aus.
Analyse: 0,0972 gr, 4,75 ccm n/1o $AgNO_3$ gef: 17,33% Cl.
Ber. für -1-Thioketon-1-Thionylchlorid : 17,6o% Cl.
Wird ein Überschuß an Thionylchlorid angewandt , so bilden sich chlorreichere Niederschläge, die aber keine wohldefinierten Verbindungen darstellen. Gefunden wurden: 19,38 %, 19,27 %, 19,o % Cl.

Michler's Thioketon und Sulfurylchlorid.

Läßt man eine benzolische Lösung von Sulfurylchlorid zu einer benzolischen Lösung von Michler's Thioketon fließen, so fällt ein tiefdunkelblauer Niederschlag aus. Er löst sich in Wasser und Eisessig blau, in Alkohol blaugrün, in Dioxan gelblichgrün, in Chloroform und Aceton grün. In Äther und Ligroin ist er unlöslich. Keine genaue Schmelzpunktbestimmung möglich. Der Niederschlag stellt keine wohldefinierte Verbindung dar. Er enthält 19,26 %, 19,o4 %, 18,17 % Chlor. Eine Verbindung 1:1 würde 16,93 % Cl enthalten, eine Verbindung 2-Keton-3-Chlorid 21,86 % Cl. Die Substanz gibt mit Natriumperchlorat einen in Wasser unlöslichen Niederschlag, im Filtrat läßt sich das Chlor quantitativ nachweisen.

Michler's Thioketon und Acetylchlorid.

Gießt man benzolische Lösungen von Michler's Thioketon und Acetylchlorid zusammen,so erhält man nach längerer Zeit braune Kristalle, die sich in Alkohol dunkelorange,Eisessig gelb, Aceton gelbgrün und Dioxan hellgelbgrün lösen. In Pyridin zerfallen sie in ihre Komponenten. Vergl. O. Baither, B.2o, 3293.
Analyse: 0,0384 gr, 1,o9 ccm n/1o $AgNO_3$ gef: 1o,o6% Cl.
Berechnet für eine Addition 1:1 9,78% Cl.

Michler's Thioketon und Phosgen.

Zu einer benzolischen Lösung von Michler's Thioketon läßt man äquimolekulare Mengen einer toluolischen Phosgenlösung zutropfen. Es fällt ein blauer Niederschlag aus, der gelben Oberflächenglanz zeigt. Er ist unlöslich in Äther und Ligroin, löslich in Wasser und Eisessig mit blauer Farbe. Beim Erhitzen zersetzt er sich.

Analyse: 0,0775 gr 4,13 ccm n/1o $AgNO_3$ gef: 18,9 % Cl.
Berechnet für eine Addition 1:1 18,54% Cl.

Nach 2 Wochen ist der Niederschlag braun geworden, wobei sich der Chlorgehalt nicht geändert hat.

Umsatz mit Natriumperchlorat.

Versetzt man die blaue, wässrige Lösung des Anlagerungsproduktes mit Natriumperchlorat, so fällt ein flockiger Niederschlag aus und im farblosen Filtrat läßt sich nur ein Äquivalent Chlorionen nachweisen.

0,0891 gr 2,43 ccm n/1o $AgNO_3$ gef: 9,67 % Cl.
Ber. für den Ersatz von einem Chlorion durch ein Perchloration 9,27 % Cl.

Michler's Thioketon und Thiophosgen.

Versetzt man eine benzolische Lösung von Michler's Thioketon mit einer benzolischen Lösung von Thiophosgen, so fallen sofort tiefdunkelblaue Flocken aus. Sie lösen sich in Wasser, Methylalkohol, Eisessig und Aceton mit blauer Farbe, in starken Säuren lösen sie sich rot, in Pyridin olivgrün. In Äther, Ligroin und Tetrachlorkohlenstoff sind sie unlöslich. Kein scharfer Schmelzpunkt.

Analyse: 0,0868 gr 4,27 ccm n/1o $AgNO_3$ gef: 17,44% Cl.
Berechnet für eine Addition 1:1 17,8 % Cl.

Nach einem Monat ist die Substanz farblos.

Michler's Thioketon und Pikrylchlorid.

Äquimolekulare Mengen Pikrylchlorid und Michler's Thioketon werden getrennt in Benzol gelöst und die Lösungen zusammengegossen. Es fällt ein fast schwarzer Kör-

per aus, der sich in Wasser blau, in Chloroform grün und in Aceton blaugrün löst. Die verdünnte Eisessiglösung ist grün, die konz. braun. In Äther und in Ligroin ist der Körper unlöslich. Beim Erhitzen tritt Zersetzung ein.

Analyse: 0,1252 gr 2,72 ccm n/1o $AgNO_3$ gef: 7,71 % Cl.
Berechnet für eine Addition 1:1 7,67 % Cl.

Michler's Thioketon und Mercurichlorid.

Zu einer Lösung von Michler's Thioketon in trockenem Benzol läßt man eine ätherische Lösung von Quecksilberchlorid zulaufen. Es fällt ein blauer Niederschlag aus, der sich beim Erhitzen zersetzt. Er löst sich in Wasser mit blauer Farbe, in starken Säuren löst er sich rot, in Eisessig blaugrün mit roter Fluoreszenz, in Aceton weinrot, in Methylalkohol blau mit roter Fluoreszenz. In Äther, Ligroin, Tetrachlorkohlenstoff und Chloroform ist er unlöslich.

Michler's Thioketon und Aluminiumbromid.

Man gießt äquimolekulare, benzolische Lösungen von Michler's Thioketon und Aluminiumbromid zusammen und erhält einen fast schwarzen, öligen Körper, der im Vakuum erstarrt. Die Substanz löst sich in Wasser blau, Methylalkohol blau, Eisessig blauviolett, Aceton und Chloroform grüngelb. In Äther, Tetrachlorkohlenstoff und Ligroin ist der Körper unlöslich. Kein scharfer Schmelzpunkt.

Analyse: 0,0636 gr 3,48 ccm n/1o $AgNO_3$ gef: 43,78% Br.
Berechnet für eine Anlagerung 1:1 43,53% Br.

Umsatz mit Natriumperchlorat.

Die blaue, wässrige Lösung des Anlagerungsproduktes wird mit einer konzentrierten, wässrigen Lösung von Natriumperchlorat versetzt. Es fallen fast schwarze Flocken aus. Im farblosen Filtrat läßt sich das Br. quantitativ nachweisen. Ber.: 43,53 % Br.

Analyse: 0,0378 gr 2,09 ccm n/1o $AgNO_3$ gef: 44,24%.

Ob der fast schwarze Niederschlag ein Gemenge von $Al(OH)_3$ mit dem blauen, unbeständigen Perchlorat des

Michler'schen Thioketons oder ob hier eine eigenartige Komplexverbindung vorliegt, kann erst nach weiteren, näheren Untersuchungen entschieden werden.

Michler's Thioketon und Zinntetrachlorid.

Michler's Thioketon und Zinntetrachlorid geben in benzolischer Lösung ein intensiv blaues Anlagerungsprodukt, das bei ca. 160 Grad schmilzt. Es löst sich in Wasser und Eisessig blau, in Chloroform und Dioxan grüngelb, in Alkohol oliv. In Äther, Ligroin und Tetrachlorkohlenstoff ist die Verbindung unlöslich. Der Schwefel läßt sich in dieser Verbindung nur sehr schwer nachweisen. Erhitzt man die Substanz mit konz. HNO_3 im Bombenrohr 3 Stunden lang auf 180 Grad, so läßt sich keine Schwefelsäure nachweisen. Erhitzt man aber die wässrige Lösung kurze Zeit zum Sieden und schüttelt dann die Lösung mit Benzol aus, so zeigt das Benzol die für Michler's Thioketon charakteristische rote Farbe mit grünem Ablauf.

Analyse: 0,0446 gr 3,24 ccm n/10 $AgNO_3$ gef: 25,77% Cl.
Ber. für eine Verbindung 1-Keton-1-$SnCl_4$ 26,07% Cl.

Thiocumarin und Aluminiumbromid.

Thiocumarin und Aluminiumbromid geben in benzolischer Lösung ein öliges, rotes Anlagerungsprodukt, das nach dem Weggießen des Benzols im Vakuum zu einer braunen Masse erstarrt. Die Substanz ist unlöslich in Äther, Ligroin und Tetrachlorkohlenstoff, löslich in Alkohol und Aceton mit gelber Farbe. Analyse:
Beim Auflösen der Substanz in wasserhaltigen Lösungsmitteln tritt leicht Hydrolyse des Thiocumarins ein und die Werte, die man bei der Titration erhält, liegen viel zu hoch. Es empfiehlt sich, die Substanz in gutem Methylalkohol zu lösen und mit 1-2 Tropfen konz. HNO_3 anzusäuern.

0,0690 gr 4,91 ccm n/10 $AgNO_3$ gef: 56,99 % Br.
Ber. für eine Verbindung -1-Cumarin-$AlBr_3$ 55,43 % Br.

Thiocumarin und Zinntetrachlorid.

Thiocumarin und Zinntetrachlorid geben in benzolischer Lösung sofort ein kristallines, gelbbraunes Anlagerungsprodukt, das bei 183-185 Grad schmilzt. Es ist unlöslich in Wasser, Äther, Ligroin und Tetrachlorkohlenstoff, in Säuren und in Alkohol löst es sich gelb. Zur Analyse wurde die Substanz in trockenem Methanol gelöst, mit methylalkoholischem Alkali längere Zeit auf 80 Grad erhitzt, mit Wasser verdünnt und mit Salpetersäure angesäuert.

0,0790 gr 7,59 ccm n/10 $AgNO_3$ gef: 34,07 % Cl.
Ber. für eine Anlagerung im Verhältnis 1:1 33,56 % Cl.

Thiopyrin - Methylperchlorat.

Thiopyrin wurde unter Eiskühlung mit frisch destilliertem Dimethylsulfat übergossen. Das Reaktionsgemisch wurde längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, schließlich mit Wasser versetzt und auf dem Wasserbade solange erwärmt, bis alles überschüssige Dimethylsulfat verseift war. Auf Zusatz von Natriumperchlorat fielen weiße Flocken aus, die aus Alkohol umkristallisiert wurden. Smp: 200-201 Grad. Farblos löslich in Alkohol, unlöslich in Äther, Ligroin und Tetrachlorkohlenstoff. Analyse: Zur Bestimmung des $-ClO_4$-Gehaltes wurde die Substanz in absolutem Alkohol gelöst und mit einer gesättigten Lösung von Kaliumacetat in absolutem Alkohol versetzt. Es wurde dann ca ½ Stunde zum Sieden erhitzt, 1 Stunde stehen gelassen, die ausgeschiedenen Kristalle abfiltriert und mit absolutem Alkohol gewaschen.

0,1060 gr 0,0454 gr $KClO_4$ gef: 30,74 % ClO_4
Berechnet für $C_{12}H_{15}N_2SClO_4$ 31,23 % ClO_4

Thiopyrin und Acetylchlorid.

Thiopyrin und Acetylchlorid geben in benzolischer Lösung kleine, weiße Nädelchen, die zu kleinen Büscheln vereinigt sind. Sie schmelzen zwischen 150-160 Grad.

Sie sind unlöslich in Ligroin und Äther, schwer löslich in Aceton, leicht löslich in Wasser, Eisessig, Methylalkohol und Pyridin.
Analyse: 0,0550 gr 1,95 ccm n/10 $AgNO_3$ gef: 12,57% Cl.
Ber. für 1-Thiopyrin-1-Acetylchlorid : 12,55 Cl.

Thiopyrin und Bromcyan.

Beim Zusammengießen benzolischer Lösungen von Thiopyrin und Bromcyan fallen sofort weiße Flocken aus, die bei 160 Grad gelb und bei 173 Grad zersetzt werden. Sie sind leicht löslich in Wasser und Methylalkohol, schwer löslich in Aceton, Eisessig, unlöslich in Äther und Ligroin. In warmen Pyridin lösen sie sich mit gelber Farbe. Analyse: Titration in Wasser:
0,0780 gr 2,47 ccm n/10 $AgNO_3$ gef: 25,34 % Br.
Titration in Methanol:
0,0538 gr 1,71 ccm n/10 $AgNO_3$ gef: 25,43 % Br.
Berechnet für eine Addition 1:1 25,81 % Br.

Thiopyrin und Phosgen.

Thiopyrin und Phosgen geben in benzolischer Lösung einen weißen, flockigen Niederschlag, der nicht sehr beständig ist, sondern schon beim Trocknen im Vakuum - exsiccator gelb wird. Die Substanz ist unlöslich in Äther und Ligroin, farblos löslich in Wasser und in Alkohol. Es lassen sich keine einheitlichen Analysenresultate erhalten. Deshalb wurde die Substanz in Wasser gelöst und mit einer gesättigten Natriumperchloratlösung versetzt. Es fielen langsam weiße Kristalle aus, die bei 220 Grad sintern und bei 235 Grad schmelzen. Im Filtrat lassen sich Chlorionen nachweisen. Zur Analyse wird die Substanz in einer Sodaschmelze bei Gelbglut versetzt. Berechnet für eine Verbindung:
$(C_{11}H_{12}N_2S)_2\text{-}CO(ClO_4)_2$ gef: 11,1 % Cl.
0,0250 gr 0,80 ccm n/10 $AgNO_3$ gef: 11,34 % Cl.

Thiopyrin und Thiophosgen.

Thiopyrin und Thiophosgen geben in benzolischer Lösung einen gelben, gallertigen Niederschlag, der sich nur schlecht filtrieren läßt. Er erstarrt im Vakuum, wird an der Luft in kurzer Zeit ölig. Er ist unlöslich in Ligroin und Äther, schwer löslich in Pyridin, farblos löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig.
Analyse: 0,0480 gr 1,86 ccm n/1o $AgNO_3$ gef: 13,73% Cl.
Berechnet für eine Addition 2:1 13,56% Cl.

Thiopyrin und Thionylchlorid.

Thiopyrin und Thionylchlorid geben in benzolischer Lösung ein weißes, flockiges Anlagerungsprodukt. Es zeigt keinen scharfen Schmelzpunkt. Es ist unlöslich in Äther, Ligroin und Tetrachlorkohlenstoff, farblos löslich in Wasser, Eisessig, Aceton und Alkohol.
Analyse: 0,0824 gr 3,96 ccm n/1o $AgNO_3$ gef: 13,17% Cl.
Berechnet für eine Anlagerung 2:1 13,45% Cl.

Thiopyrin und Nitrosylchlorid.

Thiopyrin und Nitrosylchlorid geben in Benzol ein hellgelbes Anlagerungsprodukt, das in Ligroin, Äther, Tetrachlorkohlenstoff und Aceton unlöslich ist. In Chloroform ist es schwer löslich, in Alkohol, Wasser, Pyridin löst es sich hellgelb, in Eisessig und konz. Schwefelsäure löst es sich farblos. Smp. 143 Grad.
Analyse: 0,0718 gr 1,89 ccm n/10 $AgNO_3$ gef: 9,33% Cl.
Berechnet für ein Produkt 3:2 9,54% Cl.

Thiopyrin und Pikrylchlorid.

Thiopyrin und Pikrylchlorid geben in benzolischer Lösung einen hellbraunen Niederschlag, der sich in Wasser unter Zersetzung löst. In Aceton gelbbraun, in Chloroform und Dioxan gelb, in Eisessig farblos, in konz. Schwefelsäure hellgelb, in Pyridin gelb bis braun je nach Konzentration. In Äther, Ligroin und Tetra-

chlorkohlenstoff ist das Produkt unlöslich. Die Substanz hat keinen erkennbaren Schmelzpunkt.
Analyse: 0,0704 gr 1,27 ccm n/10 $AgNO_3$ gef: 6,39% Cl.
Ber. für 3-Thiopyrin-2-Pikrylchlorid : 6,40% Cl.

Thiopyrin und Zinntetrachlorid.

Thiopyrin und Zinntetrachlorid geben in benzolischer Lösung ein flockiges , hellgelbes Anlagerungsprodukt. Es hat keinen erkennbaren Schmelzpunkt. Es löst sich nicht in Äther, Ligroin und Tetrachlorkohlenstoff; es ist schwer löslich in Aceton und Eisessig, leicht löslich in Wasser , Methylalkohol , Schwefelsäure und Pyridin. Es ließen sich leider keine einheitlichen Analysenresultate erhalten, obwohl die verschiedensten Aufschlußmethoden angewandt wurden; (Kochen mit konz. Salpetersäure, Soda-Pottascheschmelze, Sodaschmelze, Natriumperoxydschmelze). Die Werte streuten zwischen 23mund 29 % Cl. Die verdünnte salpetersaure Lösung des Anlagerungsproduktes gibt auf Zusatz von Silbernitrat anfangs keinen Silberchloridniederschlag, erst auf Zusatz von viel Salpetersäure oder Silbernitrat.

Thiopyrin und Aluminiumbromid.

Thiopyrin und Aluminiumbromid geben in benzolischer Lösung einen flockigen Niederschlag, der sich nach dem Trocknen im Vakuum leicht in Wasser,Alkohol und Aceton löst. Er ist unlöslich in Äther, Ligroin und Tetrachlorkohlenstoff.Kein scharfer Schmelzpunkt. Die wässrige Lösung gibt anfangs mit $AgNO_3$ keinen Silberbro - midniederschlag, erst auf Zusatz von viel $AgNO_3$ tritt eine Trübung auf. Auch bei dieser Substanz ließ sich kein einheitliches Analysenresultat erhalten.

Thiopyrin und Silbersalze.

Thiopyrin gibt mit Silbernitrat ein wasserhaltiges Komplexsalz der Formel 1-Thiopyrin-1-$AgNO_3$-1-H_2O. Läßt man im Apparat für die potentiometrische Titration Silbernitrat zu einer wässrigen Thiopyrinlösung

fließen, so tritt kein Ausschlag des Ampèremeters ein. ein Zeichen, daß alles Silbernitrat komplex gebunden wird. Fügt man zu dieser Lösung Salzsäure hinzu, so tritt kein Niederschlag von Silberchlorid auf. Daraus folgt, daß Thiopyrin Silberhalogenide zu lösen vermag. In der Tat lösen sich Silberchlorid, -bromid und -jodid in wässrigen Thiopyrinlösungen auf. Man braucht 2 Mole Thiopyrin, um 1 Mol Silberhalogenid zu lösen. In einer solchen Lösung lassen sich mit NaCl keine Silberionen nachweisen. Auf Zusatz von viel Salpetersäure fällt ein weißer, kristalliner Niederschlag aus, der sich in überschüssigem Thiopyrin wieder löst. Beim Kochen mit konz. HNO_3 wird der Komplex zerstört und man erhält reines Silberhalogenid. Der Komplex besitzt die Zusammensetzung 3-Thiopyrin-2-Silberhalogenid. Analyse des Silberbromid-Komplexes:

0,1174 gr 0,0448 gr AgBr gef: 38,16 % AgBr.
Berechnet für 3-Thiopyrin-2-AgBr: 38,03 % AgBr.

Aus dem beschriebenen Silbernitratkomplex erhält man mit KBr ein weißes Produkt, das unterhalb 100 Grad sintert und sich ebenfalls in überschüssigem Thiopyrin löst. Es besitzt die Zusammensetzung:

1-Thiopyrin-1-AgBr. Ber. 47,93 % AgBr.
0,1236 gr 0,0590 gr AgBr. gef: 48,14 % AgBr.

Auramin und Bromcyan.

Man versetzt eine benzolische Lösung von Auramin mit einer benzolischen Lösung von Bromcyan. Nach längerer Zeit fallen schöne, gelbe Kristalle aus. Smp: über 210 Grad. Die Kristalle lösen sich in Wasser, Alkohol, Eisessig, Aceton gelb, in Äther und in Ligroin sind sie unlöslich.

Analyse: 0,0276 gr 0,982 ccm n/10 $AgNO_3$ gef: 28,48% Br.
berechnet für 2-Auramin-3-Bromcyan: 28,17% Br.

Auramin und Acetylchlorid.

Man löst Auramin in Benzol und läßt eine benzolische Lösung von Acetylchlorid hinzutropfen. Zuerst fallen gelbe Flocken aus. Sie lösen sich in Wasser und

in Alkohol mit gelber Farbe, in Äther und in Ligroin sind sie unlöslich. Kein scharfer Schmelzpunkt. Die Substanz entspricht der Zusammensetzung 2-Auramin-3-Acetylchlorid. Ber. 13,84 % Cl.
0,0328 gr 1,27 ccm n/10 $AgNO_3$ gef.: 13,74 % Cl.

Acetylauramin.

A. Semper beschreibt Ann. 381, 253 die Salze des Acetylauramins. Das salzsaure Salz bildet grünglänzende Nadeln.die sich mit roter Farbe lösen.Mit überschüssiger Säure entsteht ein orangefarbenes, zweisäuriges Salz, das jedoch nicht beständig ist. Beim Versetzen der benzolischen Lösung von Acetylauramin mit wenig Acetyl- oder Benzoylchlorid wird die Farbe gelb , mit viel Acetyl- oder Benzoylchlorid wird sie rot. Versetzt man die alkoholische Lösung des salzsauren Acetylauramins mit Auraminbase, so tritt Farbaufhellung zu gelb ein und beim Eindunsten erhält man gelbe Blättchen,identisch mit dem gelben Anlagerungsprodukt aus Auramin und Acetylchlorid. Ber. 13,84% Cl.
Analyse: 0,0222 gr 0,80 ccm n/10 $AgNO_3$ gef: 12,92% Cl.

Auramin und Benzoylchlorid.

Läßt man eine benzolische Lösung von Benzoylchlorid zu einer benzolischen Lösung von Auramin fließen, so fallen zuerst gelbe Flocken aus. Mit überschüssigem Benzoylchlorid entsteht eine weinrote Farbe. Die gelben Flocken sind ziemlich beständig. Ihr Schmelzpunkt liegt über 22o Grad. Sie lösen sich in Wasser,Alkohol und Aceton mit gelber Farbe, in Äther, Ligroin und Tetrachlorkohlenstoff sind sie unlöslich.
Analyse: 0,0294 gr 1,o4 ccm n/10 $AgNO_3$ gef: 12,54% Cl
Berechnet für eine Anlagerung
3-Auramin-2-Benzoylchlorid : 12,45% Cl

Auramin und Phosgen.

Auramin und Phosgen geben in benzolischer Lösung ein braunes Pulver, das sich in Wasser rot, in verdünnten

Säuren gelb, in konz. Schwefelsäure farblos löst. In Äther und in Ligroin ist es unlöslich, in Pyridin löst es sich gelb, in Eisessig, Alkohol, Aceton und Chloroform rot bis gelb je nach der Konzentration.
Analyse: 0,0590 gr 2,46 ccm n/10 $AgNO_3$ gef: 14,78% Cl.
Ber. für eine Anlagerung 3:2 14,37% Cl.

Auramin und Thiophosgen.

Beim Zusammengießen benzolischer Lösungen von Auramin und Thiophosgen erhält man ein schwarzes Pulver, das sich in Wasser, Alkohol und Aceton mit gelbgrüner Farbe löst, in verdünnten Säuren erscheint es in der Durchsicht rotstichig. In Äther und in Ligroin ist es unlöslich. Kein scharfer Schmelzpunkt.
Analyse: 0,0400 gr 1,52 ccm n/10 $AgNO_3$ gef: 13,47% Cl
Ber. für 3-Auramin-2-Thiophosgen: 13,92% Cl

Auramin und Thionylchlorid.

Läßt man eine Lösung von Thionylchlorid in eine benzolische Lösung von Auramin tropfen, so fallen zuerst gelbe Flocken aus, die auf weiteren Zusatz von Thionylchlorid grün werden. Die Lösung ist in Wasser grüngelb, in starken Säuren gelb, in Benzol grünblau, in Eisessig grün, in Alkohol grün. Der Schmelzpunkt ließ sich nicht bestimmen.
Analyse: Ber. für eine Anlagerung 1:1 18,37% Cl.
Gefunden wurden: 17,28 %, 17,2o %, 16,54 % Cl.

Auramin und Sulfurylchlorid.

Äquimolekulare Mengen Auramin und Sulfurylchlorid, beide in trockenem Benzol gelöst, geben beim Zusammengießen einen gelben, flockigen Niederschlag. Es scheint kein einheitlicher Körper vorzuliegen. Die Analysenwerte streuten zwischen 13,96 und 15,52 % Cl.
Ber. für eine Anlagerung im Verhältnis 1:1 17,65 % Cl
im Verhältnis 2:1 1o,33 % Cl.

Methylauramin und Bromcyan.

Vereinigt man benzolische Lösungen von Methylauramin und Bromcyan, so tritt rote Farbe auf. Nach längerer Zeit fallen langsam gelbe Kristalle aus, die sich in Wasser, Alkohol, Aceton und verdünnter Salpetersäure gelb lösen. In Äther und Ligroin sind sie unlöslich. Schmelzpunkt über 210 Grad.
Analyse: 0,0426 gr 1,44 ccm n/10 $AgNO_3$ gef:27,13% Br.
Ber. für 2-Methylauramin-3-Bromcyan : 27,27% Br.

Methylauramin und Acetylchlorid.

Versetzt man eine benzolische Lösung von Methylauramin tropfenweise mit einer benzolischen Lösung von Acetylchlorid, so fallen zuerst grüngelbe Flocken aus. Mit überschüssigem Acetylchlorid wird die Lösung rot. Die Substanz löst sich in Wasser, Alkohol, Aceton und Pyridin, sie ist unlöslich in Äther und Ligroin. Schmelzpunkt ließ sich nicht bestimmen.
Analyse: 0,0252 gr 0,982 ccm $AgNO_3$ gef: 13,82% Cl
Ber. für 2-Methylauramin-3-Acetylchlorid 13,35% Cl

Methylauramin und Benzoylchlorid.

Läßt man eine benzolische Lösung von Benzoylchlorid zu einer benzolischen Lösung von Methylauramin tropfen, so fallen zuerst grüngelbe Flocken aus. Mit einem Überschuß an Benzoylchlorid entsteht eine rote Farbe, die nach kurzer Zeit in grüngelb übergeht. Die Substanz löst sich in Wasser, Alkohol, Aceton und verdünnten Säuren, sie ist unlöslich in Äther und Ligroin.
Analyse: 0,0378 gr 1,38 ccm n/10 $AgNO_3$ gef: 13,00 % Cl
Ber. für eine Addition 1:2 12,62 % Cl.

Methylauramin und Thionylchlorid.

Versetzt man eine benzolische Lösung von Methylauramin mit einigen Tropfen einer benzolischen Lösung von Thionylchlorid, so fallen gelbe Flocken aus. Auf weiteren Zusatz von Thionylchlorid tritt dunkle, graubraune

Farbe auf. Die Substanz löst sich leicht in verdünnter Salpetersäure mit oranger Farbe auf, desgleichen in Alkohol und Aceton. Sie ist unlöslich in Äther und in Ligroin. Kein scharfer Schmelzpunkt.

Analyse: 0,1024 gr 3,78 ccm $AgNO_3$ gef: 13,11 % Cl.
Ber. für 3-Methylauramin-2-$SOCl_2$ 13,12 % Cl.

Methylauramin und Sulfurylchlorid.

Läßt man eine verdünnte, benzolische Lösung von Sulfurylchlorid zu einer benzolischen Lösung von Methylauramin tropfen, so fallen anfangs gelbe Flocken aus; auf Zusatz von viel Sulfurylchlorid treten dunklere Farben auf. Die gelben Flocken lösen sich in Wasser, Alkohol und Aceton, sie sind unlöslich in Äther und in Ligroin. Kein scharfer Schmelzpunkt.

Analyse: 0,0678 gr 1,92 ccm $AgNO_3$ gef: 10,07 % Cl.
Ber. für 2-Methylauramin-1-SO_2Cl_2 : 10,18 % Cl.

Methylauramin und Nitrosylchlorid.

Beim Zutropfen einer benzolischen Lösung von Nitrosylchlorid zu einer benzolischen Lösung von Methylauramin fallen grüne Flocken aus, die beim Trocknen im Vakuum gelb werden.

Analyse: Ber. für eine Verbindung 1-Methylauramin-1-Nitrosylchlorid: 10,23 % Cl.
Gefunden wurden: 10,38 % Cl.

Methylauramin und Phosgen.

Methylauramin und Phosgen geben in benzolischer Lösung ein schwarzes Pulver, das sich in Wasser tiefdunkelgrün löst, in verdünnten Säuren grün mit roter Durchsicht. Es ist unlöslich in Äther und in Ligroin, es löst sich in Chloroform, Eisessig und konz. Schwefelsäure gelb. Die verdünnte Acetonlösung ist grün, die konzentrierte ist in der Durchsicht rot. In Pyridin gelbbraun. Die Substanz hat keinen feststellbaren Schmelzpunkt.

Analyse: 0,0972 gr 5,07 ccm n/10 $AgNO_3$ gef: 18,49% Cl.
Ber. für eine Anlagerung 1:1 18,86% Cl.

Methylauramin und Thiophosgen.

Methylauramin und Thiophosgen geben in benzolischer Lösung ein schwarzes Anlagerungsprodukt. Es hat keinen feststellbaren Schmelzpunkt. Es ist unlöslich in Äther und in Ligroin, in konz. Salzsäure grün bis gelb mit roter Durchsicht, je nach Konzentration des Farbstoffs. In Wasser, Eisessig und Chloroform grün, in Methylalkohol olivgrün, in Pyridin verdünnt rotbraun, konzentriert dunkelbraun, in konz. Schwefelsäure gelb.
Analyse: 0,0674 gr 2,02 ccm n/10 $AgNO_3$ gef: 10,62% Cl.
Ber. für 2-Methylauramin-1-Thiophosgen 10,60% Cl.

Phenylauramin und Acetylchlorid.

Phenylauramin gibt in benzolischer Lösung mit Acetylchlorid nach längerem Stehen braune Kristalle, die bei 165-168 Grad schmelzen. Sie sind in Äther und Tetrachlorkohlenstoff unlöslich, in Chloroform lösen sie sich hellgelb, in Eisessig gelb, in Methylalkohol orange und in Mineralsäuren farblos.
Analyse: 0,0736 gr 4,85 ccm $AgNO_3$ gef: 23,38% Cl
Ber. für 1-Phenylauramin-4-Acetylchlorid 23,09% Cl

Phenylauramin und Sulfurylchlorid.

Fügt man zu einer benzolischen Lösung von Phenylauramin eine benzolische Lösung von Sulfurylchlorid, so entsteht eine orangefarbene, ölige Substanz, die im Vakuum erstarrt. Sie ist sehr empfindlich gegen Feuchtigkeit. Sie löst sich in Wasser und in Alkohol, sie ist unlöslich in Äther und in Ligroin.
Analyse: 0,0718 gr 2,93 ccm $AgNO_3$ gef: 14,51 % Cl.
Ber. für eine Anlagerung im Verhältnis 1:1 14,84 % Cl.

Phenylauramin und Phosgen.

Phenylauramin und Phosgen geben in benzolischer Lösung ein dunkelgrünes Anlagerungsprodukt, das gegen Luftfeuchtigkeit empfindlich ist. Es löst sich in Wasser unter Zersetzung mit blauer Farbe, in Äther und in Li-

groin ist es unlöslich, in Alkohol, Chloroform und Aceton blau, in starken Säuren grün, gelb und farblos je nach Konzentration der Säure. In konz.Schwefelsäure gelb, in Pyridin grün, wird aber in kurzer Zeit farblos. Kein feststellbarer Schmelzpunkt.

Analyse: 0,0510 gr 2,96 ccm n/10 $AgNO_3$ gef: 20,58% Cl.
Ber. für 2-Phenylauramin-3-$COCl_2$ 21,64% Cl.

Phenylauramin und Thiophosgen.

Eine benzolische Lösung von Phenylauramin gibt auf Zusatz einer benzolischen Lösung von Thiophosgen ein braunes Pulver, das sich nach dem Trocknen im Vakuumexsiccator in Ligroin, Äther und Tetrachlorkohlenstoff nicht löst, in Aceton und Chloroform schwer löslich ist, und sich in Methanol, Eisessig, Pyridin und konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe löst. Die Substanz hat keinen scharfen Schmelzpunkt.

Analyse: 0,0387 gr 1,73 ccm $AgNO_3$ gef: 15,81 % Cl.
Ber. für eine Anlagerung 1:1 15,48 % Cl.

Auramin und Zinntetrachlorid.

Äquimolekulare Mengen Auramin und Zinntetrachlorid werden in trockenem Benzol gelöst.Läßt man das Zinntetrachlorid tropfenweise in die Auraminlösung fließen, so entstehen zuerst gelbe Flocken. Auf weiteren Zusatz von Zinntetrachlorid schlägt die Farbe nach rot um. Gleichzeitig wurde eine Entwicklung von Salzsäuregas beobachtet. Es fielen rote Flocken aus,die beim Trocknen im Vakuum gelb wurden. Sielösen sich in Wasser, und in Alkohol gelb, sie sind unlöslich in Äther und in Ligroin. Kein scharfer Schmelzpunkt.

Analyse: 0,1108 gr 11,17 ccm n/10 $AgNO_3$ gef: 35,75% Cl.
Ber. für eine Verbind. 1 Auramin-2-HCl-1-$SnCl_4$ 35,45% "
Als Nebenprodukt wurde eine braune, ölige Substanz erhalten, die an den Gefäßwandungen kleben blieb. Nach dem Trocknen im Vakuum war sie braungelb.

0,2422 gr 14,58 ccm $AgNO_3$ gef: 21,34 % Cl.
Ber. für $\left[(CH_3)_2N\text{-}C_6H_4\text{-}\right]_2C{=}N\text{-}SnCl_3$ 21,68 % Cl.

Auramin und Aluminiumbromid.

Äquimolekulare Mengen Auramin und Aluminiumbromid werden in trockenem Benzol gelöst und unter Umschütteln zusammengegossen. Es fallen gelbe Flocken aus, die nicht rein genug erhalten werden konnten.
Gefunden wurden: 47,77 % , 47,8o % , 47,47 % Br.
Ber.für eine Anlagerung im Verhältnis 1:1 44,91 % Br.

Methylauramin und Zinntetrachlorid.

Man löst Methylauramin und Zinntetrachlorid in trockenem Benzol auf. Läßt man wenig $SnCl_4$ zum Methylauramin tropfen, so fällt ein gelber, flockiger Niederschlag aus; auf weiteren Zusatz von $SnCl_4$ verschwinden diese Flocken und es entsteht eine rote, ölige Substanz, die im Vakuum zu einer braunen Masse erstarrt.Sie schmilzt bei ca. loo Grad, während die gelben Flocken noch bei 2lo Grad beständig sind. Die gelben Flocken lösen sich in Wasser, Alkohol und Aceton mit gelber Farbe, in Äther und in Ligroin sind sie unlöslich. Sie haben die Zusammensetzung 3-Methylauramin-2-$SnCl_4$. Ber. 2o,81% Cl
Gefunden wurden : 2o,78 % , 19,38 % , 19,12 % Chlor.

Die braune Masse,die bei einem Überschuß an $SnCl_4$ ausfällt, entspricht der Formel 2-Methylauramin-3-$SnCl_4$
Ber: 31,76 % Cl. gef. 33,56 und 33,76 % Cl.

Methylauramin und Aluminiumbromid.

Man läßt eine benzolische Lösung von Aluminiumbromid zu einer Lösung von Methylauramin tropfen. Zuerst fallen orange Flocken aus; mit überschüssigem Aluminiumbromid fällt eine braune, ölige Substanz aus, die im Vakuum zu gelben, sehr feuchtigkeitsempfindlichen Kristallen erstarrt. Sie sind unlöslich in Äther und in Ligroin, löslich dagegen in Wasser und in Alkohol mit gelber Farbe. Kein scharfer Schmelzpunkt. Analyse:
Die Substanz entspricht der Formel: 1-Methylauramin-2-Aluminiumbromid. Ber.: 58,9o % Br. Gef: 59,57 % Br.
Die zuerst ausgefallenen orange Flocken entsprechen der Formel 3-Methylauramin-2-Aluminiumbromid.
Ber.: 34,86 % Br. Gef: 32,6 und 31,33 % Br.

Phenylauramin und Zinntetrachlorid.

Fügt man zu einer benzolischen Lösung von Phenylauramin eine benzolische Lösung von Zinntetrachlorid, so fallen zuerst orangerote Flocken aus, dann entsteht ein dunkelrotes, öliges Produkt. Die orangeroten Flokken sind nicht sehr beständig. Beim Liegen an der Luft werden sie ölig. Sie sind unlöslich in Äther und Ligroin, löslich dagegen in Wasser und in Alkohol.

Analyse: 0,0194 gr 1,58 ccm $AgNO_3$ gef: 29,04 % Cl.
Berechnet für eine Anlagerung 2:3 29.02 % Cl.

Das zweite Produkt, die rote, ölige Substanz, erstarrt im Vakuum zu einem feurigroten Pulver, das beständig ist. Zersetzung bei ca 80 Grad. Analyse: Die Substanz wurde in Methylalkohol gelöst, die Lösung mit Wasser verdünnt und mit Salpetersäure angesäuert.

0,0536 gr 3,58 ccm $AgNO_3$ gef: 23,70 % Cl.
Berechnet für eine Anlagerung 1:1 23,51 % Cl.

Phenylauramin und Aluminiumbromid.

Läßt man Phenylauramin und Aluminiumbromid in benzolischer Lösung aufeinander einwirken, so fällt ein rotes, öliges Produkt aus, das höchst empfindlich und nur schwer zu trocknen ist. Es ist unlöslich in Äther und in Ligroin, löslich in Wasser, Alkohol und Aceton mit gelber Farbe. Kein scharfer Schmelzpunkt.

Analyse: 0,0258 gr 1,27 ccm $AgNO_3$ gef: 39,42 % Br.
Berechnet für eine Addition 1:1 39,34 % Br.

Methylauramin und Schwefeldioxyd.

Leitet man in eine benzolische Lösung von Methylauramin einen schwachen Strom von Schwefeldioxyd ein, so entsteht sofort ein amorpher, gelber Niederschlag. Er ist an der Luft nicht beständig und gibt leicht sein SO_2 wieder ab. Eine Analyse läßt sich deshalb nicht durchführen. Das SO_2 läßt sich nachweisen durch Kochen mit konz. Salpetersäure und Fällen der gebildeten Schwefelsäure mit Bariumchlorid.

Anlagerungsprodukte des Iminopyrins.

Iminopyrin gibt mit den angewandten Halogenverbindungen nur ölige Anlagerungsprodukte, von denen die meisten im Vakuum nicht erstarrten.
Aluminiumbromid gibt in benzolischer Lösung eine weiße, ölige Substanz, die nur sehr schwer zu trocknen ist.
Analyse: 0,0462 gr 1,64 ccm $AgNO_3$ gef: 28,41 % Br.
Berechnet für eine Addition 3:1 28,99 % Br.

Zinntetrachlorid gibt unter den gleichen Bedingungen eine weiße, ölige Substanz, die nicht rein genug erhalten werden konnte. Es wurden Werte gefunden zwischen 15,25 und 19,85 % Cl.
Ber. für eine Anlagerung 3:1 17,27 % Cl.

Bromcyan gibt in benzolischer Lösung mit Iminopyrin ein farbloses Öl, das im Vakuum nicht erstarrte. Es wurden keine einheitlichen Analysenresultate erhalten. 14,26 % , 14,94 % , 15,22 % VBr.
Ber. für eine Addition 2:1 16,66 % Br.

Die anderen öligen Substanzen wurden nicht näher untersucht.

Guanidin und Äthylenbromid.

Zuerst wurde eine wässrige Guanidinlösung hergestellt aus technischem Guanidinsulfat und Barytlauge. Nach dem Abfiltrieren des Bariumsulfates wurde die Lösung 6o Stunden bei gewöhnlicher Temperatur mit Äthylenbromid geschüttelt. Es trat keine merkbare Reaktion ein. Dann wurde die Lösung solange zum Sieden erhitzt, bis das Äthylenbromid verschwunden war. Die Lösung wurde dann im Vakuum auf dem Wasserbade eingedampft, der Rückstand in Alkohol gelöst und wieder eingedampft. Dieser Rückstand wurde nun in trockenem Aceton gelöst. Es blieb etwas Guanidinsulfat zurück. Das Acetonfiltrat schied beim Eindunsten weiße, nadelige Kristalle aus, die nach wiederholtem Umkristallisieren aus Aceton analysenrein waren. Es war bromwasserstoffsaures Guanidin. Diese Substanz ist nur sehr schwer rein zu erhalten. Sie löst sich sehr leicht in Wasser und in Methylalkohol, in den anderen organischen Lösungsmit-

teln dagegen nicht.
Analyse: 0,0206 gr 1,455 ccm $AgNO_3$ gef: 57,22 % Br.
Berechnet für Guanidinhydrobromid 57,14 % Br.
Ein anderes Produkt ließ sich aus dem Rückstand nicht isolieren.

Guanidin und Benzylchlorid.

Schüttelt man eine wässrige Lösung von Guanidin mit Benzylchlorid tagelang auf der Schüttelmaschine, so tritt keine merkbare Reaktion ein. Erhitzt man diese Lösung zum Sieden, so ist in 2-3 Stunden das Benzylchlorid verschwunden. Diese Lösung wird im Vakuum auf dem Wasserbade eingedampft. Die Reaktionsprodukte sind verschieden je nach der Erhitzungsdauer. Anlagerungsprodukte wurden dabei nicht gefaßt. Es wurden bei verschiedenen Versuchen gefaßt:

1) Zentimeterlange Nadeln aus Methylalkohol; Smp. 92 Grad; unlöslich in Wasser, schwerlöslich in Säuren: Tribenzylamin!
   Berechnet: 87,77 % C. 4,86 % N. 7,37 % H.
   5,197 mgr 16,734 mgr CO_2 3,600 mgr H_2O.
   4,181 mgr 0,175 ccm N Temp. 21 Gr. 746 mm Dr.
   gef: 87,8o % C. 4,76 % N. 7,33 % H.
2) Weiße Kristalle; Smp. 183 Grad.
   Guanidinchlorhydrat! Ber. 37,14 % Cl.
   0,0254 gr 2,65 ccm $AgNO_3$ Gef: 36,99 % Cl.

N,N-Dimethylamino-N-Benzal-p-Phenylendiamin und Zinntetrachlorid.

Äquimolekulare Mengen dieser Substanzen wurden in Benzol gelöst und zusammengegossen. Es fallen rote Flokken aus, die nach dem Trocknen keinen scharfen Schmelzpunkt zeigen. Sie sind unlöslich in Äther und in Ligroin, löslich in Alkohol und Eisessig mit oranger Farbe, in Wasser Zersetzung mit schwacher lila Farbe, in starken Säuren farblos. Beim Versetzen mit Wasser tritt starker Geruch nach Benzaldehyd auf.
Analyse: 0,0824 gr 7,89 ccm $AgNO_3$ gef: 33,98 % Cl.
Ber. für eine Anlagerung 2:3 34,64 % Cl.

N,N-Dimethylamino-N-Benzal-p-Phenylendiamin und Sulfurylchlorid

Das Diamin wird in Benzol gelöst und tropfenweise mit einer benzolischen Lösung von Sulfurylchlorid versetzt. Es fallen fleischrote Flocken aus, die keinen scharfen Schmelzpunkt haben. Unlöslich in Äther und Ligroin, löslich in Alkohol und Aceton. In Wasser Zersetzung, wobei starker Geruch nach Benzaldehyd auftritt.

Analyse: 0,0742 gr 5,2o ccm $AgNO_3$ gef: 24,85 % Cl.
Ber. für eine Anlagerung 2-Diamin-3-Chlorid 24,97% Cl.

N,N-Dimethylamino-N-Benzal-p-Phenylendiamin und Acetylchlorid.

Man löst das Diamin in trockenem Benzol auf und läßt eine verdünnte, benzolische Lösung von Acetylchlorid langsam zutropfen. Es fällt ein lilafarbener Niederschlag aus, der sich beim Erhitzen zersetzt. Er ist unlöslich in Äther und Ligroin, löslich in Alkohol und Aceton. In Wasser löst er sich mit trüber lila Farbe auf, in verdünnter Salpetersäure rotviolett.

Analyse: 0,0720 gr 4,73 ccm $AgNO_3$ gef: 23,33 % Cl.
Ber. für eine Verbindung 1:3 23,18 % Cl.

---

p-Nitrosodimethylanilin und Acetylchlorid.

p-Nitrosodimethylanilin und Acetylchlorid geben in benzolischer Lösung einen flockigen Niederschlag, der nach dem Trocknen olivfarben ist. Beim Erhitzen zersetzt er sich. Er löst sich in Wasser und in Alkohol mit olivbrauner Farbe. In Äther und in Ligroin ist er unlösl ch. Die Lösung in starken Säuren ist gelb.

Analyse: 0,0692 gr 3,75 ccm $AgNO_3$ gef: 19,24 % Cl.
Ber. für eine Anlagerung 2:3 19,86 % Cl.

---

p-Nitrosodimethylanilin und Phosgen.

p-Nitrosodimethylanilin gibt in benzolischer Lösung mit Phosgen einen rotbraunen, pulvrigen Niederschlag, der sich beim Trocknen im Vakuumexsiccator mit schwar-

zen Krusten von Zersetzungsprodukten überzieht. Er ist unlöslich in Äther und in Ligroin, in Wasser löst er sich braun bis gelb je nach Konzentration. In starken Säuren ist die Lösungsfarbe rot bis orange in konz. Schwefelsäure gelborange, in Eisessig, Aceton und Chloroform gelb, in Pyridin olivbraun. Beim Erhitzen tritt Zersetzung ein.

Analyse: 0,0726 gr 3,93 ccm $AgNO_3$ gef: 19,19 % Cl.
Ber. für eine Anlagerung 2:1 2o,2o % Cl.

---

p-Nitrosodimethylanilin und Thiophosgen.

p-Nitrosodimethylanilin und Thiophosgen geben in benzolischer Lösung braune Flocken, die sich in Wasser braunrot, in Aceton und Eisessig weingelb, in konz. Schwefelsäure gelb und in Pyridin gelb bis rot je nach Konzentration lösen. In Chloroform sind sie schwer löslich, in Äther und Ligroin sind sie unlöslich. Beim Erhitzen zersetzen sie sich.

Analyse: 0,0342 gr 1,82 ccm $AgNO_3$ gef: 18,86 % Cl.
Ber. für eine Addition 2:1 19,23 % Cl.

---

p-Nitrosodimethylanilin und Nitrosylchlorid.

p-Nitrosodimethylanilin und Nitrosylchlorid geben ein dunkelolives Pulver, das sich in Wasser und in Alkohol mit olivgelber Farbe löst. Es ist unlöslich in Äther und in Ligroin. Beim Erhitzen zersetzt es sich.

Analyse: 0,0526 gr 1,32 ccm $AgNO_3$ gef: 8,9o % Cl.
Ber. für eine Anlagerung 2:1 9,7o % Cl.

---

p-Nitrosodimethylanilin und Thionylchlorid.

p-Nitrosodimethylanilin und Thionylchlorid geben in benzolischer Lösung einen graugelben, flockigen Niederschlag, der nach dem Trocknen im Vakuum helloliv ist. Er löst sich in Wasser und Alkohol mit gelber Farbe. Seine Zusammensetzung ist unabhängig von der angewandten Menge Thionylchlorid. Bei verschiedenen Versuchen wurden gefunden: 21,95%, 21,85%, 21,67% Cl.

Ber.für eine Anlagerung im Verhältnis 3:2 2o,67 % Cl.
Der Schmelzpunkt liegt bei 125 Grad.

---

p-Nitrosodimethylanilin und Sulfurylchlorid.

Ein Mol p-Nitrosodimethylanilin und 1/2 Mol Sulfurylchlorid geben in benzolischer Lösung einen braunen, flockigen Niederschlag, der sich bei ca 145 Grad zersetzt. Er löst sich in Wasser, Alkohol und Mineralsäuren mit gelber Farbe. In Äther und Ligroin ist er unlöslich.
Analyse: 0,0358 gr 1,67 ccm $AgNO_3$ gef: 16,6o % Cl.
Ber. für eine Anlagerung 2:1 16,31 % Cl.

---

p-Nitrosodimethylanilin und Bromcyan.

p-Nitrosodimethylanilin und Bromcyan geben in benzolischer Lösung nach einiger Zeit ein schwarzes, pulvriges Anlagerungsprodukt, das sich bei ca 85 Grad zersetzt. Es ist unlöslich in Äther und Ligroin,löst sich in Alkohol und in Säuren mit blauer Farbe auf.
Analyse: 0,0580 gr 2,28 ccm $AgNO_3$ gef: 31,53 % Br.
Ber. für eine Anlagerung 1:1 31,25 % Br.

---

p-Nitrosodimethylanilin und Pikrylchlorid.

p-Nitrosodimethylanilin und Pikrylchlorid geben in benzolischer Lösung einen olivfarbenen Niederschlag, der nach dem Trocknen im Vakuum bei 75 Grad sintert und bei ca loo Grad schmilzt. Er löst sich in Alkohol und Eisessig mit gelber Farbe. In Äther und Ligroin ist er unlöslich. Die Lösung in Säuren ist braunschwarz, in der Durchsicht rot.
Analyse: 0,0795 gr 2,36 ccm $AgNO_3$ gef: 10,56 % Cl.
Ber. für eine Anlagerung 1:2 10,97 % Cl.

---

p-Nitrosodimethylanilin und Mercurichlorid.

p-Nitrosodimethylanilin wird in Benzol gelöst und mit einer äquimolekularen, ätherischen Lösung von Mercuri-

chlorid versetzt. Es fallen braune, schillernde Schuppen aus. Sie zersetzen sich bei 135 Grad. Sie sind unlöslich in Ligroin und Tetrachlorkohlenstoff, schwer löslich in Äther und in Chloroform mit gelber Farbe, in Pyridin lösen sie sich grün, in Eisessig grünlich gelb, in Aceton und Methylalkohol hellgrün, in konz. Schwefelsäure trüb weiß. Die Substanz reagiert in wässriger Lösung nicht mit Silbernitrat. Die Substanz enthält ein Mol Kristallbenzol, das sich durch Erwärmen austreiben läßt.

Analyse: 0,1556 gr 0,1154 gr AgCl gef: 18,34 % Cl

Ber. für eine Verbindung

1-Nitrosodimethylanilin-2-$HgCl_2$-1-Benzol 18,42% Cl

---

p-Nitrosodimethylanilin und Zinntetrachlorid.

p-Nitrosodimethylanilin und Zinntetrachlorid geben in benzolischer Lösung einen voluminösen Niederschlag, der nur sehr schwer getrocknet werden kann. Die braune Masse sintert bei ca 145 Grad unter Dunkelfärbung und zersetzt sich bei ca 210 Grad. Sie löst sich in Wasser, Alkohol, konz. Salzsäure, Eisessig, Dioxan und Aceton mit gelber Farbe. Sie löst sich nicht in Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Benzol und Äther.

Analyse: 0,0553 gr 6,06 ccm $AgNO_3$ gef: 38,90 % Cl.

Ber. für eine Anlagerung im Verhältnis 2:3 39,39 % Cl.

---

p-Nitrosodimethylanilin und Aluminiumbromid.

p-Nitrosodimethylanilin und Aluminiumbromid geben in benzolischer Lösung einen gelben Niederschlag, der sich in Wasser, Alkohol und Säuren mit gelber bis oliver Farbe löst. Er ist unlöslich in Äther und Ligroin.

Analyse: 0,0184 gr 1,14 ccm $AgNO_3$ gef: 49,99 % Br.

Ber. für eine Anlagerung 3:2 48,78 % Br.

---

p-Nitrosodimethylanilin und Schwefeldioxyd.

Leitet man in eine benzolische Lösung von p-Nitrosodimethylanilin einen schwachen Strom von Schwefeldioxyd ein, so wird das Gas stark absorbiert unter schwacher Erwärmung der Lösung. Die Farbe ändert sich nicht. Nach kurzer Zeit nimmt die Intensität der Farbe stark ab und es scheiden sich rote Kristalle ab. Diese Kristalle sind jedoch unbeständig. Trocknet man die benzolfeuchten Kristalle im Exsiccator über H_2SO_4, so geben sie SO_2 ab und überziehen sich mit grünen Krusten. Eine Analyse ist leider nicht möglich. Die Kristalle enthalten SO_2; löst man sie in Alkali und kocht dann die Lösung mit starker Salpetersäure, so läßt sich Schwefelsäure mit Bariumchlorid nachweisen.

---

p-Nitrosodiphenylamin und Acetylchlorid.

p-Nitrosodiphenylamin und Acetylchlorid geben in benzolischer Lösung einen schwarzen Niederschlag, der sich beim Erhitzen zersetzt. Er löst sich in Alkohol und Wasser mit grünlich gelber Farbe. Die Lösung in Chloroform, Aceton, Dioxan, Eisessig und konz. Salzsäure ist gelb. In Pyridin verdünnt gelb, konzentriert dunkeloliv. In Äther, Benzol und Petroläther ist die Substanz schwer löslich, in Tetrachlorkohlenstoff unlöslich.

Analyse: 0,0432 gr 2,o5 ccm $AgNO_3$ gef: 16,84 % Cl.
Ber. für eine Verbindung 2:3 16,85 % Cl.

---

p-Nitrosodiphenylamin und Benzoylchlorid.

p-Nitrosodiphenylamin und Benzoylchlorid geben in Benzol ein rotbraunes Pulver, das sich beim Erhitzen zersetzt. Es löst sich in Wasser, Alkohol und Aceton mit gelber Farbe, es ist unlöslich in Äther und Ligroin.

Analyse: 0,0458 gr 2,2o ccm $AgNO_3$ gef: 17,oo % Cl.
Berechnet für eine Anlagerung 1:3 17,16 % Cl.

---

p-Nitrosodiphenylamin und Thionylchlorid.

p-Nitrosodiphenylamin und Thionylchlorid geben in Benzol eine braune Masse, die nach dem Trocknen im Vakuum dunkelrotbraun und sehr feuchtigkeitsempfindlich ist. Beim Erhitzen zersetzt sie sich. Sie ist unlöslich in Äther und Ligroin, in Wasser und in Alkohol löst sie sich mit gelber Farbe. Zur Analyse wurde die Substanz in Methylalkohol gelöst, mit Wasser versetzt und mit Salpetersäure angesäuert.

Analyse: 0,0545 gr 2,62 ccm $AgNO_3$ gef: 17,1o % Cl.
Ber. für ein Anlagerungsverhältnis 3:2 17,o3 % Cl.

---

p-Nitrosodiphenylamin und Pikrylchlorid.

Gießt man äquimolekulare Mengen p-Nitrosodiphenylamin und Pikrylchlorid, beide in Benzol gelöst, zusammen, so tritt nach kurzer Zeit dunkelolive Farbe und nach 1-2 Tagen fällt ein schwarzer Niederschlag aus. Beim Erhitzen zersetzt er sich. Er löst sich in Wasser, Alkohol und Pyridin; die verdünnten Lösungen sind gelb, die konzentrierten dunkeloliv. In Aceton, Eisessig und Dioxan löst er sich gelbgrün, in Chloroform grüngelb. In Benzol, Äther schwerlöslich, in Tetrachlorkohlenstoff unlöslich.

Analyse: 0,1381 gr 4,42 ccm $AgNO_3$ gef: 11,35% Cl.
Berechnet für 1-Amin-3-Chlorid 11,o7% Cl.

---

p-Nitrosodiphenylamin und Bromcyan.

Aus p-Nitrosodiphenylamin und Bromcyan erhält man einen schwarzen Niederschlag, wenn man ihre benzolischen Lösungen zusammengießt. Der Niederschlag löst sich in Wasser und in Alkohol, die verdünnten Lösungen sind gelb, die konzentrierten graugrün. Sie sind unlöslich in Äther und Ligroin. Beim Erhitzen zersetzen sie sich.

Analyse: 0,0552 gr 1,34 ccm $AgNO_3$ gef: 19,54 % Br.
Berechnet für eine Anlagerung 3:2 19,85 % Br.

---

p-Nitrosodiphenylamin und Zinntetrachlorid.

p-Nitrosodiphenylamin und Zinntetrachlorid geben in benzolischer Lösung rote Flocken, die nach dem Trocknen ein braunrotes Pulver darstellen. Sie sind sehr feuchtigkeitsempfindlich und zerfließen sofort an der Luft. Sie lösen sich in Wasser, Alkohol, Aceton, Eisessig und konz. Salzsäure orange rot. In Pyridin lösen sie sich mit rein gelber Farbe; in Äther, Ligroin und Tetrachlorkohlenstoff sind sie unlöslich. Kein scharfer Schmelzpunkt.

Analyse: 0,1592 gr 16,oo ccm n/1o $AgNO_3$ gef:35,8o% Cl
Berechnet für ein Additionsprodukt 2:3 36,17% Cl

---

p-Nitrosodiphenylamin und Aluminiumbromid.

Gießt man äquimolekulare Mengen p-Nitrosodiphenylamin und Aluminiumbromid, gelöst in Benzol, zusammen, so fällt ein feurigroter Niederschlag aus. Er ist aber nicht einheitlich,denn bei verschiedenen Ansätzen wurden verschiedene Werte gefunden.Bei einem Versuch wurden 46,5 % Br. bei einem zweiten Versuch 37,17 % Br. festgestellt. Die Substanz ist ziemlich beständig und löst sich in Wasser und in Alkohol mit gelber Farbe.

L e b e n s l a u f .

Geboren wurde ich, Max Julius Heilmann, kath. am 7.Februar 1912 zu Lillers, Arr.Béthune,Nordfrankreich. Ich bin Sohn des Photographen Max Heilmann und seiner Ehefrau Maria, geb. Coudournac. Von Oktober 1914 bis Juni 1918 war ich in französischer Civil-Kriegsgefangenschaft, Von Herbst 1918 bis Ostern 1921 besuchte ich die Volksschulen zu Neisse, Ziegenhals (Oberschlesien),Hervest-Dorsten (Westfalen) und Honnef am Rhein. Von 1921 ab besuchte ich das Realgymnasium "Siebengebirge" zu Honnef, das ich 193o mit dem Abitur verließ. Seit dem S.S.193o studiere ich an der Universität Bonn Chemie, Physik und Mineralogie. Das I. Verbandsexamen bestand ich im S.S.1932, das II. im W.S. 33/34. Darauf begann ich die vorliegende Dissertation, die ich im W.S.1935/36 beendete. Vom W.S.34/35 bis zum W.S.35/36 war ich Hilfsassistent der org.-präparativen Abteilung des Chemischen Instituts der Universität Bonn.

Die mündliche Doktorprüfung bestand ich am 3o. April 1936.